

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A01N 47/36 // (A01N 47/36, 25:32)	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/14747 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Mai 1996 (23.05.96)
---	-----------	---

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP95/04240**

(22) Internationales Anmeldedatum: **30. Oktober 1995 (30.10.95)**

(30) Prioritätsdaten:
P 44 40 354.2 **11. November 1994 (11.11.94)** **DE**

(71) Anmelder: **HOECHST SCHERING AGREVO GMBH**
[DE/DE]; Miraustrasse 54, D-13509 Berlin (DE).

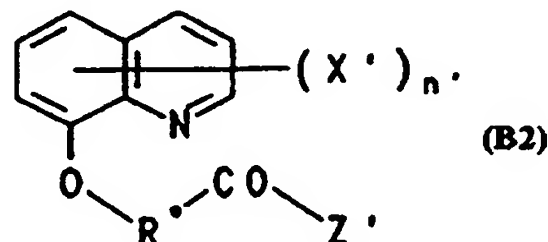
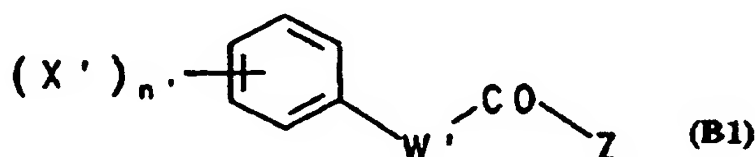
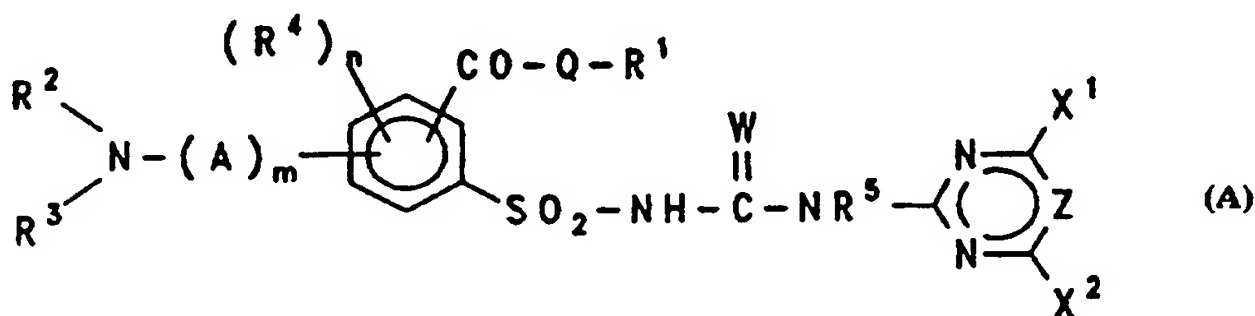
(72) Erfinder: **WILLMS, Lothar; Königsteiner Strasse 59, D-65719 Hofheim (DE). BIERINGER, Hermann; Eichenweg 26, D-65817 Eppstein (DE). HACKER, Erwin; Margarethenstrasse 16, D-65239 Hochheim (DE). SCHNABEL, Gerhard; Lindenstrasse 14, D-63868 Großwallstadt (DE). LORENZ, Klaus; Vor der Grube 9, D-64331 Weiterstadt (DE).**

(81) Bestimmungsstaaten: **AL, AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG).**

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: **COMBINATIONS OF PHENYLSULPHONYL UREA HERBICIDES AND SAFENERS**

(54) Bezeichnung: **KOMBINATIONEN AUS PHENYLSULFONYLHARNSTOFF-HERBIZIDEN UND SAFENERN**



(57) Abstract

The invention concerns combinations of sulphonyl urea herbicides (A), and salts thereof, in which R² is H, OH, aliphatic hydrocarbon group or aliphatic hydrocarbon oxygroup, R¹ is an acyl group and the other symbols are as defined in claim 1, and safeners of type (B1) and (B2) in which the symbols are as defined in claim 1.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Kombinationen aus Sulfonylharnstoffherbiziden (A) und deren Salze, worin R² H, OH, aliphatischer KW-Rest oder KW-Oxyrest ist und R¹ ein Acylrest ist und die übrigen Symbole wie in Anspruch 1 definiert sind, und Safenern des Typs (B1) und (B2), worin die Symbole wie in Anspruch 1 definiert sind.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LJ	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Beschreibung

Kombinationen aus Phenylsulfonylharnstoff-Herbiziden und Safenern

Die Erfindung betrifft das technische Gebiet der Pflanzenschutzmittel, insbesondere Wirkstoff-Antidot-Kombinationen (= Wirkstoff-Safener-Kombinationen), die hervorragend für den Einsatz gegen konkurrierende Schadpflanzen in Nutzpflanzenkulturen geeignet sind.

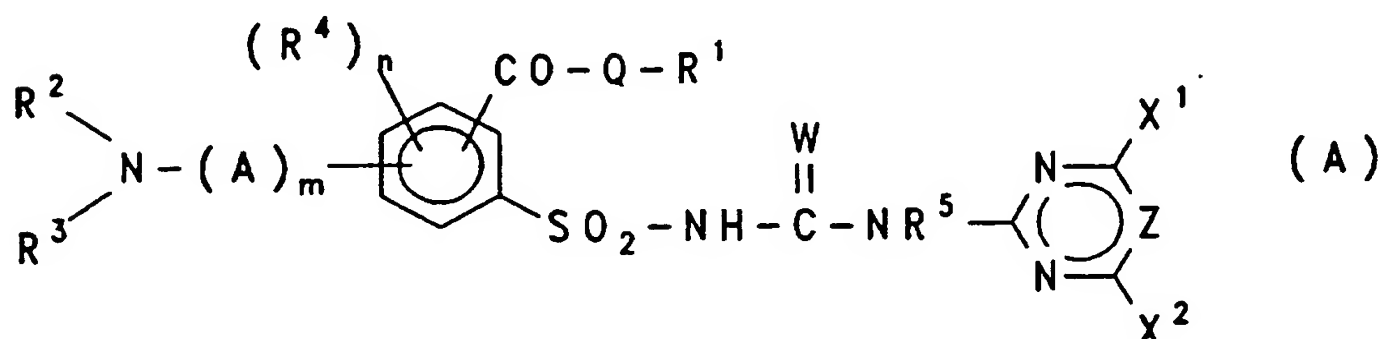
Einige neuere herbizide Wirkstoffe zeigen sehr gute anwendungstechnische Eigenschaften und können in sehr kleinen Aufwandmengen gegen ein breites Spektrum von grasartigen und breitblättrigen Unkräutern eingesetzt werden.

Jedoch sind viele der hochwirksamen Wirkstoffe nicht voll verträglich mit (d.h. nicht selektiv genug bei) einigen wichtigen Kulturpflanzen, wie Mais, Reis oder Getreide, so daß ihrem Einsatz enge Grenzen gesetzt sind. Sie können deshalb in manchen Kulturen überhaupt nicht oder nur in so geringen Aufwandmengen eingesetzt werden, daß die erwünschte breite herbizide Wirksamkeit gegenüber Schadpflanzen nicht gewährleistet ist. Speziell können viele Herbizide der weiter unten definierten Formel (A) nicht vollständig selektiv gegen Schadpflanzen in Mais, Reis, Getreide oder einigen anderen Kulturen eingesetzt werden.

Einige unserer neuen experimentellen Arbeiten haben nun gezeigt, daß Kulturpflanzen, wie Mais, Reis, Weizen, Gerste und andere, überraschenderweise vor unerwünschten Schäden der erwähnten Herbizide geschützt werden können, wenn sie zusammen mit bestimmten Verbindungen ausgebracht werden, die als Herbizid-Antidots oder Safener wirken.

Gegenstand der Erfindung sind daher Herbizid-Safener-Kombinationen, beispielsweise in Form von herbiziden Mitteln, enthaltend

- A) mindestens einen herbiziden Wirkstoff aus der Gruppe der substituierten Phenylsulfonylharnstoffe der Formel (A) und deren Salze



worin

- W O oder S, vorzugsweise O,
- A eine Gruppe der Formel CR'R'', worin R' und R'' unabhängig voneinander H oder (C₁-C₄)Alkyl bedeuten,
- Q O, S oder eine Gruppe NR⁶,
- m 0 oder 1,
- n 0, 1, 2 oder 3,
- R¹ H, einen Kohlenwasserstoffrest oder einen heterocyclischen Rest, wobei jeder der zwei letztgenannten Reste unsubstituiert oder substituiert ist,
- R² H, OH oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoff- oder Kohlenwasserstoffoxyrest, wobei jeder der zwei letztgenannten Reste unsubstituiert oder substituiert ist,
- R³ einen Acylrest,
- R⁴ Halogen, CN, NO₂, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy, [(C₁-C₄)Alkyl]-carbonyl, [(C₁-C₄)Alkoxy]-carbonyl, wobei jeder der vier letztgenannten Reste unsubstituiert oder substituiert ist,
- R⁵ H, (C₁-C₅)Alkyl oder (C₁-C₄)Alkoxy,
- R⁶ H, (C₁-C₄)Alkyl, (C₃-C₄)Alkenyl, (C₃-C₄)Alkynyl, wobei jeder der letztgenannten drei Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy und (C₁-C₄)Alkylthio substituiert ist, oder (C₁-C₄)Alkoxy oder OH,

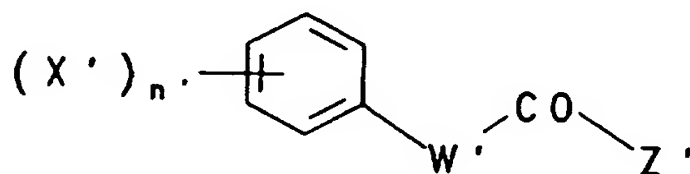
3

X^1 , X^2 unabhängig voneinander H, Halogen, (C_1-C_6) Alkyl, (C_2-C_6) Alkenyl, (C_2-C_6) Alkynyl, (C_3-C_7) Cycloalkyl, (C_1-C_6) Alkoxy, (C_2-C_6) Alkenyloxy, (C_2-C_6) Alkynyloxy, (C_1-C_6) Alkylthio, Mono- oder Di- $[(C_1-C_4)$ alkyl]-amino, wobei jeder der zehn letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C_1-C_4) Alkoxy, (C_1-C_4) Haloalkoxy und (C_1-C_4) Alkylthio substituiert ist, und

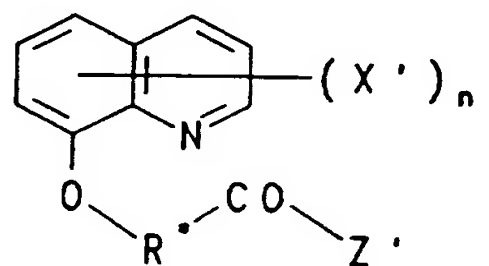
Z CH, N oder eine Gruppe der Formel $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} - R^0 \\ \diagdown \end{array}$, worin R^0 Halogen, Cyano, (C_1-C_3) Alkyl, (C_1-C_3) Haloalkyl, (C_1-C_3) Alkoxy oder (C_1-C_3) Haloalkoxy ist,

bedeuten, und

B) mindestens einen Safener aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln (B1) und (B2),



(B1)

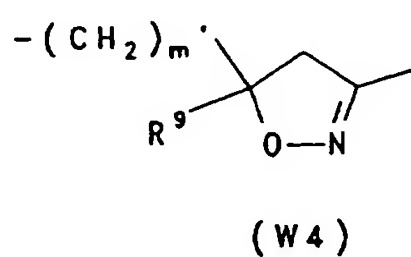
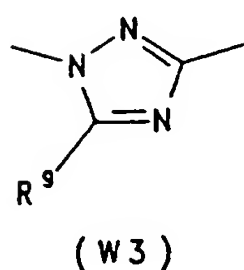
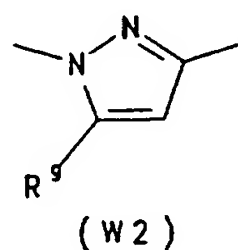
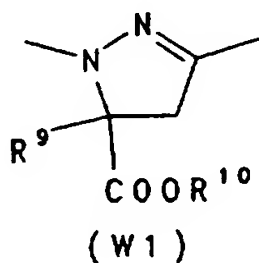


(B2)

in welchen

- X' Wasserstoff, Halogen, (C_1-C_4) Alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy, Nitro oder (C_1-C_4) Halogenalkyl bedeutet,
- Z' OR^7 , SR^7 oder NR^7R^8 bedeutet oder für einen gesättigten oder ungesättigten 3- bis 7-gliedrigen Heterocyclus mit mindestens einem N-Atom und bis zu 3 Heteroatomen steht, der über das N-Atom mit der Carbonylgruppe in (B1) bzw. (B2) verbunden ist und unsubstituiert oder durch Reste aus der Gruppe (C_1-C_4) Alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl substituiert ist, vorzugsweise einen Rest der Formel OR^7 , NHR^8 oder $N(CH_3)_2$, insbesondere der Formel OR^7 , bedeutet,

- R^* eine (C_1 oder C_2)-Alkandiylkette bedeutet, die unsubstituiert oder mit einem oder zwei (C_1 - C_4) Alkylresten oder mit [(C_1 - C_3)-Alkoxy]-carbonyl substituiert ist,
- R^7 Wasserstoff oder einen unsubstituierten oder substituierten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise mit insgesamt 1 bis 18 C-Atomen, bedeutet,
- R^8 Wasserstoff, (C_1 - C_6) Alkyl, (C_1 - C_6) Alkoxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeutet,
- n' eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 ist,
- W' einen divalenten heterocyclischen Rest aus der Gruppe der teilungesättigten oder heteroaromatischen Fünfring-Heterocyclen mit 1 bis 3 Heteroringatomen des Typs N und O, wobei mindestens ein N-Atom und höchstens ein O-Atom im Ring enthalten ist, vorzugsweise einen Rest aus der Gruppe der Reste der Formeln (W1) bis (W4) bedeutet,



- R^9 Wasserstoff, (C_1 - C_8) Alkyl, (C_1 - C_8) Halogenalkyl, (C_3 - C_{12}) Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeutet,
- R^{10} Wasserstoff, (C_1 - C_8) Alkyl, (C_1 - C_8) Halogenalkyl, (C_1 - C_4) Alkoxy- (C_1 - C_4) alkyl, (C_1 - C_6) Hydroxyalkyl, (C_3 - C_{12}) Cycloalkyl oder Tri- (C_1 - C_4)-alkyl-silyl bedeutet und
- m' 0 oder 1 bedeutet.

5

Sofern es im einzelnen nicht anders definiert wird, gelten für die Reste in den Formeln zu (A), (B1) und (B2) und nachfolgenden Formeln die folgenden Definitionen.

Die Reste Alkyl, Alkoxy, Haloalkyl, Haloalkoxy, Alkylamino und Alkylthio sowie die entsprechenden ungesättigten und/oder substituierten Reste können im Kohlenstoffgerüst jeweils geradkettig oder verzweigt sein. Wenn nicht speziell angegeben, sind bei diesen Resten die niederen Kohlenstoffgerüste, z.B. mit 1 bis 6 C-Atomen bzw. bei ungesättigten Gruppen mit 2 bis 6 C-Atomen, bevorzugt. Alkylreste, auch in den zusammengesetzten Bedeutungen wie Alkoxy, Haloalkyl usw., bedeuten z.B. Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, t- oder 2-Butyl, Pentyle, Hexyle, wie n-Hexyl, i-Hexyl und 1,3-Dimethylbutyl, Heptyle, wie n-Heptyl, 1-Methylhexyl und 1,4-Dimethylpentyl; Alkenyl- und Alkynylreste haben die Bedeutung der den Alkylresten entsprechenden möglichen ungesättigten Reste; Alkenyl bedeutet z.B. Allyl, 1-Methylprop-2-en-1-yl, 2-Methyl-prop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl, 1-Methyl-but-3-en-1-yl und 1-Methyl-but-2-en-1-yl; Alkynyl bedeutet z.B. Propargyl, But-2-in-1-yl, But-3-in-1-yl, 1-Methyl-but-3-in-1-yl. "(C₁-C₄)-Alkyl" ist die Kurzschreibweise für Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen; entsprechendes gilt für andere allgemeine Restedefinitionen mit in Klammern angegebenen Bereichen für die mögliche Anzahl von C-Atomen.

Halogen bedeutet beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod. Haloalkyl, -alkenyl und -alkynyl bedeuten durch Halogen, vorzugsweise durch Fluor, Chlor und/oder Brom, insbesondere durch Fluor oder Chlor, teilweise oder vollständig substituiertes Alkyl, Alkenyl bzw. Alkynyl, z.B. CF₃, CHF₂, CH₂F, CF₃CF₂, CH₂FCHCl, CCl₃, CHCl₂, CH₂CH₂Cl; Haloalkoxy ist z.B. OCF₃, OCHF₂, OCH₂F, CF₃CF₂O, OCH₂CF₃ und OCH₂CH₂Cl; entsprechendes gilt für Haloalkenyl und andere durch Halogen substituierte Reste.

Ein Kohlenwasserstoffrest ist ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer und gesättigter oder ungesättigter aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest, z.B. Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl

oder Aryl; Aryl bedeutet dabei ein mono-, bi- oder polycyclisches aromatisches System, beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Tetrahydronaphthyl, Indenyl, Indanyl, Pentalenyl, Fluorenyl und ähnliches, vorzugsweise Phenyl; vorzugsweise bedeutet ein Kohlenwasserstoffrest Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl mit bis zu 12 C-Atomen oder Cycloalkyl mit 3, 4, 5, 6 oder 7 Ringatomen oder Phenyl; entsprechendes gilt für einen Kohlenwasserstoffrest in einem Kohlenwasserstoffoxyrest.

Ein heterocyclischer Rest oder Ring (Heterocyclyl) kann gesättigt, ungesättigt oder heteroaromatisch sein; er enthält vorzugsweise ein oder mehrere Heteroeinheiten im Ring, vorzugsweise aus der Gruppe N, O, S, SO, SO₂; vorzugsweise ist er ein aliphatischer Heterocyclylrest mit 3 bis 7 Ringatomen oder ein heteroaromatischer Rest mit 5 oder 6 Ringatomen und enthält 1, 2 oder 3 Heteroeinheiten. Der heterocyclische Rest kann z.B. ein heteroaromatischer Rest oder Ring (Heteroaryl) sein, wie z.B. ein mono-, bi- oder polycyclisches aromatisches System, in dem mindestens 1 Ring ein oder mehrere Heteroatome enthält, beispielsweise Pyridyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Pyrazinyl, Thienyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Furyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl und Imidazolyl, oder ist ein partiell hydrierter Rest wie Oxiranyl, Pyrrolidyl, Piperidyl, Piperazinyl, Dioxolanyl, Morpholinyl, Tetrahydrofuryl. Als Substituenten für einen substituierten heterocyclischen Rest kommen die weiter unten genannten Substituenten in Frage, zusätzlich auch Oxo. Die Oxogruppe kann auch an den Heteroringatomen, die in verschiedenen Oxidationsstufen existieren können, z.B. bei N und S, auftreten.

Substituierte Reste, wie substituierte Kohlenwasserstoffreste, z.B. substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl, Phenyl und Benzyl, oder substituiertes Heterocyclyl oder Heteroaryl, bedeuten beispielsweise einen vom unsubstituierten Grundkörper abgeleiteten substituierten Rest, wobei die Substituenten beispielsweise einen oder mehrere, vorzugsweise 1, 2 oder 3 Reste aus der Gruppe Halogen, Alkoxy, Haloalkoxy, Alkylthio, Hydroxy, Amino, Nitro, Carboxy, Cyano, Azido, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Formyl, Carbamoyl,

Mono- und Dialkylaminocarbonyl, substituiertes Amino wie Acylamino, Mono- und Dialkylamino, und Alkylsulfinyl, Haloalkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Haloalkylsulfonyl und, im Falle cyclischer Reste, auch Alkyl und Haloalkyl sowie den genannten gesättigten kohlenwasserstoffhaltigen Resten entsprechende ungesättigte aliphatische Reste, wie Alkenyl, Alkynyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy etc. bedeuten. Bei Resten mit C-Atomen sind solche mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere 1 oder 2 C-Atomen, bevorzugt. Bevorzugt sind in der Regel Substituenten aus der Gruppe Halogen, z.B. Fluor und Chlor, (C₁-C₄)Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, (C₁-C₄)Haloalkyl, vorzugsweise Trifluormethyl, (C₁-C₄)Alkoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy, (C₁-C₄)Haloalkoxy, Nitro und Cyano. Besonders bevorzugt sind dabei die Substituenten Methyl, Methoxy und Chlor.

Mono- oder disubstituiertes Amino bedeutet einen chemisch stabilen Rest aus der Gruppe der substituierten Aminoreste, welche beispielsweise durch einen bzw. zwei gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Alkyl, Alkoxy, Acyl und Aryl N-substituiert ist; vorzugsweise Monoalkylamino, Dialkylamino, Acylamino, Arylamino, N-Alkyl-N-arylamino sowie N-Heterocyclen; dabei sind Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen bevorzugt; Aryl ist dabei vorzugsweise Phenyl oder substituiertes Phenyl; für Acyl gilt dabei die weiter unten genannte Definition, vorzugsweise (C₁-C₄)Alkanoyl. Entsprechendes gilt für substituiertes Hydroxylamino oder Hydrazino.

Gegebenenfalls substituiertes Phenyl ist vorzugsweise Phenyl, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach, vorzugsweise bis zu dreifach durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy, (C₁-C₄)Halogenalkyl, (C₁-C₄)Halogenalkoxy und Nitro substituiert ist, z.B. o-, m- und p-Tolyl, Dimethylphenyle, 2-, 3- und 4-Chlorphenyl, 2-, 3- und 4-Trifluor- und -Trichlorphenyl, 2,4-, 3,5-, 2,5- und 2,3-Dichlorphenyl, o-, m- und p-Methoxyphenyl.

Ein Acylrest bedeutet den Rest einer organischen Säure, z.B. den Rest einer Carbonsäure und Reste davon abgeleiteter Säuren wie der Thiocarbonsäure, gegebenenfalls N-substituierter Iminocarbonsäuren, oder der Rest von Kohlensäuremonoestern, gegebenenfalls N-substituierter Carbaminsäure, Sulfonsäuren, Sulfinsäuren, Phosphonsäuren, Phosphinsäuren. Acyl bedeutet beispielsweise Formyl, Alkylcarbonyl wie (C₁-C₄-Alkyl)-carbonyl, Phenylcarbonyl, wobei der Phenylring substituiert sein kann, z.B. wie oben für Phenyl gezeigt, oder Alkyloxycarbonyl, Phenyloxycarbonyl, Benzyloxycarbonyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfinyl, N-Alkyl-1-iminoalkyl und andere Reste von organischen Säuren.

Von den Formeln (A), (B1) und (B2) umfaßt sind auch alle Stereoisomeren, welche die gleiche topologische Verknüpfung der Atome aufweisen, und deren Gemische. Solche Verbindungen enthalten ein oder mehrere asymmetrische C-Atome oder auch Doppelbindungen, die in den allgemeinen Formeln nicht gesondert angegeben sind. Die durch ihre spezifische Raumform definierten möglichen Stereoisomeren, wie Enantiomere, Diastereomere, Z- und E-Isomere können nach üblichen Methoden aus Gemischen der Stereoisomeren erhalten oder auch durch stereoselektive Reaktionen in Kombination mit dem Einsatz von stereochemisch reinen Ausgangsstoffen hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel (A) können Salze bilden, bei denen der Wasserstoff der -SO₂-NH-Gruppe durch ein für die Landwirtschaft geeignetes Kation ersetzt wird. Diese Salze sind beispielsweise Metallsalze, insbesondere Alkalimetallsalze oder Erdalkalimetallsalze, insbesondere Natrium- und Kaliumsalze, oder auch Ammoniumsalze oder Salze mit organischen Aminen.

Die Verbindungen der Formel (B1) sind aus EP-A-333 131 (ZA-89/1960), EP-A-269 806 (US-A-4,891,057), EP-A-346 620 (AU-A-89/34951), EP-A-174 562, EP-A-346 620 und den internationalen Patentanmeldungen PCT/EP 90/01966 (WO-91/08202) und PCT/EP 90/02020 (WO-91/07874) sowie der deutschen Patentanmeldung P 43 31 448.1 (WO 95/07897 oder

ZA 94/7120) und dort zitierter Literatur bekannt oder können nach oder analog den dort beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Die Verbindungen der Formel (B2) sind aus EP-A-86 750, EP-A-94 349 (US-A-4,902,340), EP-A-191 736 (US-A-4,881,966) und EP-A-0 492 366 und dort zitierter Literatur bekannt oder können nach oder analog den dort beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Einige Verbindungen sind ferner in EP-A-0 582 198 beschrieben.

Als herbizide Wirkstoffe eignen sich erfindungsgemäß solche Pyrimidin- bzw. Triazinderivate der Formel (A), die allein nicht oder nicht optimal in Getreidekulturen und/oder Mais eingesetzt werden können, weil sie die Kulturpflanzen zu stark schädigen.

Die Verbindungen der Formel (A) sind z.B. aus WO-A-94/06778, den deutschen Patentanmeldungen P 43 35 297.9 (PCT/EP 94/03369, WO 95/10507), P 44 15 049.0 und P 44 19 259.2 sowie WO-A-94/10154 (US-A-5 449 812) bekannt oder können analog den dort erwähnten Verfahren hergestellt werden.

Von besonderem Interesse sind erfindungsgemäße Herbizid-Safener-Kombinationen, wobei in den Safenern (B1) bzw. (B2)

R⁷ Wasserstoff, (C₁-C₁₈)Alkyl, (C₃-C₁₂)Cycloalkyl, (C₂-C₈)Alkenyl oder (C₂-C₈)Alkynyl bedeutet, wobei die vorstehenden C-haltigen Reste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach, vorzugsweise bis zu dreifach, durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe enthaltend Halogen, Hydroxy, (C₁-C₈)Alkoxy, (C₁-C₈)Alkylmercapto, (C₂-C₈)Alkenylmercapto, (C₂-C₈)Alkynylmercapto, (C₂-C₈)Alkenyloxy, (C₂-C₈)Alkynyloxy, (C₃-C₇)Cycloalkyl, (C₃-C₇)Cycloalkoxy, Cyano, Mono- und Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, Carboxy, (C₁-C₈)Alkoxycarbonyl, (C₂-C₈)Alkenyloxycarbonyl, (C₁-C₈)Alkylmercaptocarbonyl, (C₂-C₈)Alkynyloxycarbonyl, (C₁-C₈)Alkylcarbonyl, (C₂-C₈)Alkenylcarbonyl, (C₂-C₈)Alkynylcarbonyl, 1-(Hydroxyimino)-(C₁-C₆)-alkyl, 1-[(C₁-C₄)Alkylimino]-(C₁-C₄)-alkyl, 1-[(C₁-C₄)Alkoxyimino]-(C₁-C₆)-alkyl,

(C_1-C_8) Alkylcarbonylamino, (C_2-C_8) Alkenylcarbonylamino,
 (C_2-C_8) Alkinylcarbonylamino, Aminocarbonyl, (C_1-C_8) Alkylaminocarbonyl,
 Di- (C_1-C_6) -alkylaminocarbonyl, (C_2-C_6) Alkenylaminocarbonyl,
 (C_2-C_6) Alkinylaminocarbonyl, (C_1-C_8) Alkoxycarbonylamino,
 (C_1-C_8) Alkylaminocarbonylamino, (C_1-C_6) Alkylcarbonyloxy, das
 unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro, (C_1-C_4) Alkoxy oder
 gegebenenfalls substituiertes Phenyl substituiert ist,
 (C_2-C_6) Alkenylcarbonyloxy, (C_2-C_6) Alkinylcarbonyloxy,
 (C_1-C_8) Alkylsulfonyl, Phenyl, Phenyl- (C_1-C_6) -alkoxy,
 Phenyl- (C_1-C_6) -alkoxycarbonyl, Phenoxy, Phenoxy- (C_1-C_6) -alkoxy,
 Phenoxy- (C_1-C_6) -alkoxycarbonyl, Phenylcarbonyloxy,
 Phenylcarbonylamino, Phenyl- (C_1-C_6) -alkylcarbonylamino, wobei die
 letztgenannten 9 Reste im Phenylring unsubstituiert oder ein- oder
 mehrfach, vorzugsweise bis zu dreifach durch gleiche oder verschiedene
 Reste aus der Gruppe Halogen, (C_1-C_4) Alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy,
 (C_1-C_4) Halogenalkyl, (C_1-C_4) Halogenalkoxy und Nitro substituiert sind,
 und Reste der Formeln $-SiR'_3$, $-O-SiR'_3$, $R'_3Si-(C_1-C_8)$ -alkoxy, $-CO-O-NR'_2$,
 $-O-N=CR'_2$, $-N=CR'_2$, $-O-NR'_2$, $-NR'_2$, $CH(OR')_2$, $-O-(CH_2)_m-CH(OR')_2$,
 $-CR'''(OR')_2$ und $-O-(CH_2)_mCR'''(OR'')_2$, worin die R' in den genannten
 Formeln unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_4) Alkyl, Phenyl, das
 unsubstituiert oder ein- oder mehrfach, vorzugsweise bis zu dreifach
 durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen,
 (C_1-C_4) Alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy, (C_1-C_4) Halogenalkyl, (C_1-C_4) Halogenalkoxy
 und Nitro substituiert ist, oder paarweise eine (C_2-C_6) Alkandiyolkette und
 $m = 0$ bis 6 bedeuten und R''' Wasserstoff oder (C_1-C_4) Alkyl bedeutet,
 und einen substituierten Alkoxyrest der Formel
 $R''O-CHR'''CH(OR'')-(C_1-C_6)$ -alkoxy, worin die R'' unabhängig voneinander
 (C_1-C_4) Alkyl oder zusammen (C_1-C_6) Alkandiyol und R''' Wasserstoff oder
 (C_1-C_4) Alkyl bedeuten, substituiert sind.

Von besonderem Interesse sind auch erfindungsgemäße Herbizid-Safener-Kombinationen, in welchen in den Safenern der Formel (B1) oder (B2)

- R⁷** Wasserstoff, (C₁-C₈)Alkyl oder (C₃-C₇)Cycloalkyl bedeutet, wobei die vorstehenden C-haltigen Reste unsubstituiert sind oder ein- oder mehrfach durch Halogen oder ein- oder zweifach, vorzugsweise bis zu einfach substituiert sind durch Reste aus der Gruppe Hydroxy, (C₁-C₄)Alkoxy, Carboxy, (C₁-C₄)Alkoxycarbonyl, (C₂-C₆)Alkenyloxycarbonyl, (C₂-C₆)Alkinyloxycarbonyl, 1-(Hydroxyimino)-(C₁-C₄)-alkyl, 1-[(C₁-C₄)Alkylimino]-(C₁-C₄)-alkyl, 1-[(C₁-C₄)Alkoxyimino]-(C₁-C₄)-alkyl und Reste der Formeln -SiR'₃, -O-N=CR'₂, -N=CR'₂, -NR'₂, und -O-NR'₂, worin die R' in den genannten Formeln unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C₁-C₄)Alkyl oder paarweise eine (C₄-C₅)Alkandiyolkette bedeuten,
- R⁹** Wasserstoff, (C₁-C₈)Alkyl, (C₁-C₆)Halogenalkyl, (C₃-C₇)Cycloalkyl oder Phenyl, das unsubstituiert oder durch einen oder mehrere der Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Mono- und Di-[(C₁-C₄)alkyl]-amino, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Haloalkyl, (C₁-C₄)Alkoxy, (C₁-C₄)Haloalkoxy, (C₁-C₄)Alkylthio und (C₁-C₄)Alkylsulfonyl substituiert ist, bedeutet und
- R¹⁰** Wasserstoff, (C₁-C₈)Alkyl, (C₁-C₈)Halogenalkyl, (C₁-C₄-Alkoxy)-(C₁-C₄)-alkyl, (C₁-C₆)Hydroxyalkyl, (C₃-C₇)Cycloalkyl oder Tri-(C₁-C₄)-alkylsilyl bedeutet,
- und/oder
- X'** Wasserstoff, Halogen, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, (C₁ oder C₂)-Halogenalkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Halogen oder (C₁ oder C₂)-Halogenalkyl bedeutet.

Bevorzugt sind dabei Safener,
in welchen in Formel (B1)

- X'** Wasserstoff, Halogen, Nitro oder (C₁-C₄)Halogenalkyl bedeutet,
n' 1, 2 oder 3 ist,
Z' einen Rest der Formel OR⁷ bedeutet,

- R⁷** Wasserstoff, (C₁-C₈)Alkyl oder (C₃-C₇)Cycloalkyl bedeutet, wobei die vorstehenden C-haltigen Reste unsubstituiert sind oder ein- oder mehrfach, vorzugsweise bis zu dreifach durch gleiche oder verschiedene Halogen-Reste oder bis zu zweifach, vorzugsweise bis zu einfach, durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Hydroxy, (C₁-C₄)Alkoxy, (C₁-C₄)Alkoxycarbonyl, (C₂-C₆)Alkenyloxycarbonyl, (C₂-C₆)Alkinyloxycarbonyl, 1-(Hydroxyimino)-(C₁-C₄)-alkyl, 1-[(C₁-C₄)Alkylimino]-(C₁-C₄)-alkyl, 1-[(C₁-C₄)Alkoxyimino]-(C₁-C₄)-alkyl und Reste der Formeln -SiR'₃, -O-N=R'₂, -N=CR'₂, -NR'₂ und -O-NR'₂ substituiert sind, wobei die Reste R' in den genannten Formeln unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C₁-C₄)Alkyl bedeuten oder diese paarweise für (C₄ oder C₅)Alkandiyl stehen,
- R⁹** Wasserstoff, (C₁-C₈)Alkyl, (C₁-C₆)Halogenalkyl, (C₃-C₇)Cycloalkyl oder Phenyl, das unsubstituiert oder durch einen oder mehrere der Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy, Nitro, (C₁-C₄)Haloalkyl und (C₁-C₄)Haloalkoxy substituiert ist, bedeutet und
- R¹⁰** Wasserstoff, (C₁-C₈)Alkyl, (C₁-C₈)Halogenalkyl, (C₁-C₄)Alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl, (C₁-C₆)Hydroxyalkyl, (C₃-C₇)Cycloalkyl oder Tri-(C₁-C₄)-alkylsilyl bedeutet.

Bevorzugt sind dabei auch Safener,
in welchen in Formel (B2)

- X'** Wasserstoff, Halogen oder (C₁-C₄)Halogenalkyl bedeutet,
n' 1, 2 oder 3 ist, wobei (X')_{n'}, vorzugsweise 5-Cl ist,
Z' einen Rest der Formel OR⁷ bedeutet,
R* CH₂ bedeutet und
R⁷ Wasserstoff, (C₁-C₈)Alkyl, (C₁-C₈)Halogenalkyl oder (C₁-C₄)Alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl, vorzugsweise (C₁-C₈)Alkyl bedeutet.

Besonders bevorzugt sind dabei Safener,
in welchen in Formel (B1)

- W'** (W1) bedeutet,

- X'** Wasserstoff, Halogen oder (C₁-C₂)Halogenalkyl bedeutet,
n' 1, 2 oder 3 ist, wobei (X')_{n'}, vorzugsweise 2,4-Cl₂ ist,
Z' einen Rest der Formel OR⁷ bedeutet,
R⁷ Wasserstoff, (C₁-C₈)Alkyl, (C₁-C₄)Halogenalkyl, (C₁-C₄)Hydroxyalkyl, (C₃-C₇)Cycloalkyl, (C₁-C₄)Alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl, Tri-(C₁-C₂)-alkylsilyl, vorzugsweise (C₁-C₄)Alkyl bedeutet,
R⁹ Wasserstoff, (C₁-C₈)Alkyl, (C₁-C₄)Halogenalkyl oder (C₃-C₇)Cycloalkyl, vorzugsweise Wasserstoff oder (C₁-C₄)Alkyl bedeutet und
R¹⁰ Wasserstoff, (C₁-C₈)Alkyl, (C₁-C₄)Halogenalkyl, (C₁-C₄)Hydroxyalkyl, (C₃-C₇)Cycloalkyl, (C₁-C₄)Alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl oder Tri-(C₁-C₂)-alkylsilyl, vorzugsweise Wasserstoff oder (C₁-C₄)Alkyl bedeutet.

Besonders bevorzugt sind auch herbizide Mittel,
in welchen in Formel (B1)

- W'** (W2) bedeutet,
X' Wasserstoff, Halogen oder (C₁-C₂)Halogenalkyl bedeutet,
n' 1, 2 oder 3 ist, wobei (X')_{n'}, vorzugsweise 2,4-Cl₂ ist,
Z' einen Rest der Formel OR⁷ bedeutet,
R⁷ Wasserstoff, (C₁-C₈)Alkyl, (C₁-C₄)Halogenalkyl, (C₁-C₄)Hydroxyalkyl, (C₃-C₇)Cycloalkyl, (C₁-C₄-Alkoxy)-C₁-C₄-alkyl, Tri-(C₁-C₂)-alkyl-silyl, vorzugsweise (C₁-C₄)Alkyl bedeutet und
R⁹ Wasserstoff, (C₁-C₈)Alkyl, (C₁-C₄)Halogenalkyl, (C₃-C₇)Cycloalkyl oder Phenyl, vorzugsweise Wasserstoff oder (C₁-C₄)Alkyl bedeutet.

Besonders bevorzugt sind dabei auch Safener,
in welchen in Formel (B1)

- W'** (W3) bedeutet,
X' Wasserstoff, Halogen oder (C₁-C₂)Halogenalkyl bedeutet,
n' 1, 2 oder 3 ist, wobei (X')_{n'}, vorzugsweise 2,4-Cl₂ ist,
Z' einen Rest der Formel OR⁷ bedeutet,

- R⁷** Wasserstoff, (C₁-C₈)Alkyl, (C₁-C₄)Halogenalkyl, (C₁-C₄)Hydroxyalkyl, (C₃-C₇)Cycloalkyl, (C₁-C₄)Alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl, Tri-(C₁-C₂)-alkylsilyl, vorzugsweise (C₁-C₄)Alkyl bedeutet und
- R⁹** (C₁-C₈)Alkyl oder (C₁-C₄)Halogenalkyl, vorzugsweise C₁-Halogenalkyl bedeutet.

Besonders bevorzugt sind dabei auch Safener,
in welchen in Formel (B1)

- W'** (W4) bedeutet,
- X'** Wasserstoff, Halogen, Nitro, (C₁-C₄)Alkyl oder (C₁-C₂)Halogenalkyl, vorzugsweise CF₃, oder (C₁-C₄)Alkoxy bedeutet,
- n'** 1, 2 oder 3 ist,
- m'** 0 oder 1 ist,
- Z'** einen Rest der Formel OR⁷ bedeutet und
- R⁷** Wasserstoff, (C₁-C₄)Alkyl, Carboxy-(C₁-C₄)-alkyl oder (C₁-C₄)Alkoxycarbonyl-(C₁-C₄)-alkyl, vorzugsweise (C₁-C₄)Alkoxy-CO-CH₂-, (C₁-C₄)Alkoxy-CO-C(CH₃)H-, HO-CO-CH₂- oder HO-CO-C(CH₃)H- und
- R⁹** H, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Haloalkyl, (C₃-C₇)Cycloalkyl oder Phenyl, das unsubstituiert oder durch einen oder mehrere der Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Haloalkyl, Nitro, Cyano und (C₁-C₄)Alkoxy substituiert ist,
- bedeutet.

Folgende Gruppen von Verbindungen sind beispielsweise als Safener für die oben erwähnten herbiziden Wirkstoffe (A) geeignet:

- a) Verbindungen vom Typ der Dichlorphenylpyrazolin-3-carbonsäure (d.h. der Formel (B1), worin W' = W1 und (X')_n = 2,4-Cl₂), vorzugsweise Verbindungen wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(ethoxycarbonyl)-5-methyl-2-pyrazolin-3-carbonsäureethylester (B1-1), und verwandte Verbindungen, wie sie in der WO 91/07874 beschrieben sind,

- b) Derivate der Dichlorphenylpyrazolcarbonsäure (d.h. der Formel (B1), worin $W' = W2$ und $(X')_n = 2,4\text{-Cl}_2$), vorzugsweise Verbindungen wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (B1-2), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-isopropyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (B1-3), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(1,1-dimethyl-ethyl)pyrazol-3-carbonsäureethylester (B1-4), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-phenyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (B1-5) und verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-333 131 und EP-A-269 806 beschrieben sind.
- c) Verbindungen vom Typ der Triazolcarbonsäuren (d.h. der Formel (B1), worin $W' = W3$ und $(X')_n = 2,4\text{-Cl}_2$), vorzugsweise Verbindungen wie Fenchlorazol, d.h. 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-trichlormethyl-(1H)-1,2,4-triazol-3-carbonsäureethylester (B1-6), und verwandte Verbindungen (siehe EP-A-174 562 und EP-A-346 620);
- d) Verbindungen vom Typ der 5-Benzyl- oder 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure, oder der 5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure vorzugsweise Verbindungen wie 5-(2,4-Dichlorbenzyl)-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (B1-7) oder 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (B1-8) und verwandte Verbindungen, wie sie in WO 91/08202 beschrieben sind, bzw. der 5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-carbonsäureethylester (B1-9) oder -n-propylester (B1-10) oder der 5-(4-Fluorphenyl)-5-phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (B1-11), wie sie in der deutschen Patentanmeldung P 43 31 448.1 (WO-A-95/07897) beschrieben sind.
- e) Verbindungen vom Typ der 8-Chinolinoxysäure, z.B. solche der Formel (B2), worin $(X')_n = 5\text{-Cl}$, Wasserstoff, $Z' = \text{OR}^7$, $R^* = \text{CH}_2$, vorzugsweise Verbindungen wie (5-Chlor-8-chinolinoxyl)-essigsäure-(1-methyl-hex-1-yl)-ester (B2-1), (5-Chlor-8-chinolinoxyl)-essigsäure-(1,3-dimethyl-but-1-yl)-ester (B2-2), (5-Chlor-8-chinolinoxyl)-essigsäure-4-allyl-oxy-butylester (B2-3),

(5-Chlor-8-chinolinoxyl)-essigsäure-1-allyloxy-prop-2-ylester (B2-4),
 (5-Chlor-8-chinolinoxyl)-essigsäureethylester (B2-5),
 (5-Chlor-8-chinolinoxyl)-essigsäuremethylester (B2-6),
 (5-Chlor-8-chinolinoxyl)-essigsäureallyylester (B2-7),
 (5-Chlor-8-chinolinoxyl)-essigsäure-2-(2-propyliden-iminoxyl)-1-ethylester (B2-8),
 (5-Chlor-8-chinolinoxyl)-essigsäure-2-oxo-prop-1-ylester (B2-9)

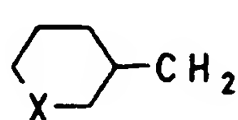
und verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-86 750, EP-A-94 349 und EP-A-191 736 oder EP-A-0 492 366 beschrieben sind.

- f) Verbindungen vom Typ der (5-Chlor-8-chinolinoxyl)-malonsäure, d.h. der Formel (B2), worin $(X')_n = 5\text{-Cl}$, $Z' = \text{OR}^7$, $R^* = -\text{CH}(\text{COO-Alkyl})-$, vorzugsweise Verbindungen wie (5-Chlor-8-chinolinoxyl)-malonsäurediethylester, (5-Chlor-8-chinolinoxyl)-malonsäurediallyylester, (5-Chlor-8-chinolinoxyl)-malonsäure-methyl-ethylester und verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-0 582 198 beschrieben sind.
- g) Wirkstoffe vom Typ der Phenoxyessig- bzw. -propionsäurederivate bzw. der aromatischen Carbonsäuren, wie z.B.
 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure(ester) (2,4-D),
 4-Chlor-2-methyl-phenoxy-propionester (Mecoprop), MCPA oder
 3,6-Dichlor-2-methoxy-benzoesäure(ester) (Dicamba).

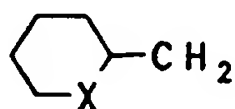
Von besonderem Interesse sind erfindungsgemäße Herbizid-Safener-Kombinationen, worin in Verbindungen der Formel (A) oder deren Salzen

R^1 einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 24 C-Atomen, der unsubstituiert oder substituiert ist, vorzugsweise (C_1-C_6) Alkyl, (C_2-C_6) Alkenyl, (C_2-C_6) Alkinyl, (C_3-C_6) Cycloalkyl, wobei jeder der vier letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, CN, (C_1-C_4) Alkoxy, (C_1-C_4) Alkylthio, (C_1-C_4) Haloalkoxy, Mono- (C_1-C_4) -alkyl-amino, Di- (C_1-C_4) -alkyl-amino,

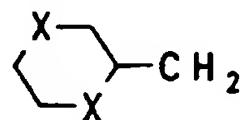
(C₁-C₄)Alkylsulfonyl, (C₁-C₄-alkyl)-aminocarbonyl, Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminocarbonyl, Phenyl und substituiertes Phenyl substituiert ist, oder einen Rest des Typs Heterocyclyl oder Heterocyclyl-(C₁-C₄)alkyl mit 3 bis 7 Ringatomen, vorzugsweise einen Rest der Formeln A-1 bis A-13



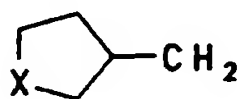
A - 1



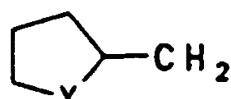
A - 2



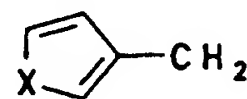
A - 3



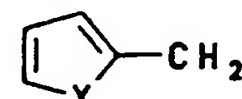
A - 4



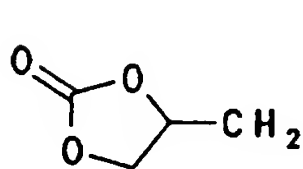
A - 5



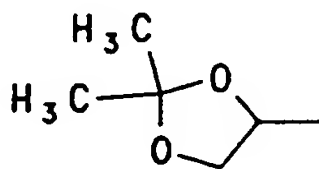
A - 6



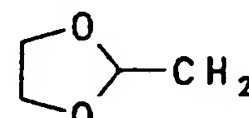
A - 7



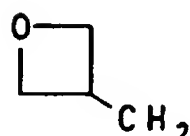
A - 8



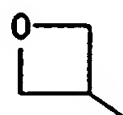
A - 9



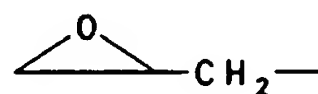
A - 10



A - 11



A - 12



A - 13

X O, S, S(O) oder SO₂, vorzugsweise O,

R² H, OH, einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest- oder Kohlenwasserstoffoxyrest, der unsubstituiert oder substituiert ist und insgesamt bis zu 18, vorzugsweise bis zu 12, insbesondere bis zu 8 C-Atome enthält, vorzugsweise H, OH, (C₁-C₆)Alkyl, (C₃-C₇)Cycloalkyl, (C₂-C₆)Alkenyl, (C₂-C₆)Alkynyl, (C₁-C₆)Alkoxy, (C₃-C₇)Cycloalkoxy, (C₂-C₆)Alkenyloxy, (C₂-C₆)Alkynyloxy, wobei die acht letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe (C₁-C₄)Alkoxy, (C₁-C₄)Haloalkoxy, (C₂-C₄)Alkenyloxy, (C₂-C₄)Haloalkenyloxy, (C₂-C₄)Alkynyloxy, (C₂-C₄)Haloalkynyloxy, (C₁-C₄)Alkylthio, (C₁-C₄)Haloalkylthio, Halogen, OH, NH₂, Mono- und Di-[(C₁-C₄)alkyl]-

- amino, CN, NO₂, CONH₂, CHO, [(C₁-C₆)Alkyl]-carbonyl, (C₁-C₄)Alkylsulfonyl, [(C₁-C₄)Alkoxy]-carbonyl, Mono- und Di-[(C₁-C₄)alkyl]-aminocarbonyl, sowie im Falle cyclischer Reste auch (C₁-C₄)Alkyl und (C₁-C₄)Haloalkyl substituiert sind,
- R³** CO-R¹¹, CO-OR¹², CO-NR¹³R¹⁴, CO-SR¹⁵, CS-R¹⁶, CS-OR¹⁷, CS-NR¹⁸R¹⁹, CS-SR²⁰, SO₂R²¹, SO₂NR²²R²³,
- R¹¹** H, (C₁-C₆)Alkyl, (C₂-C₆)Alkenyl, (C₂-C₆)Alkynyl, wobei die drei letztgenannten Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₄)Alkoxy, (C₁-C₄)Alkylthio und NR²⁴R²⁵ substituiert sind, oder unsubstituiertes oder substituiertes (C₃-C₈)Cycloalkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder substituiertes Heteroaryl oder Phenyl-(C₁-C₄)alkyl, das am Phenylring unsubstituiert oder substituiert ist,
- R¹²** (C₁-C₆)Alkyl, (C₂-C₆)Alkenyl, (C₂-C₆)Alkynyl, wobei die drei letztgenannten Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₄)Alkoxy, (C₁-C₄)Alkylthio und NR²⁶R²⁷ substituiert sind, oder (C₃-C₆)Cycloalkyl, das unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₄)Alkyl und (C₁-C₄)Alkoxy substituiert ist, oder (C₃-C₆)Cycloalkyl-(C₁-C₃)alkyl,
- R¹³** H, (C₁-C₆)Alkyl, (C₂-C₆)Alkenyl, (C₂-C₆)Alkynyl, wobei die drei letztgenannten Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen substituiert sind, oder [(C₁-C₆)Alkoxy]-carbonyl, (C₁-C₄)Alkoxy oder OH,
- R¹⁴** H, (C₁-C₆)Alkyl, (C₂-C₆)Alkenyl, (C₂-C₆)Alkynyl, wobei die drei letztgenannten Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₄)Alkoxy, (C₁-C₄)Alkylthio und NR²⁸R²⁹ substituiert sind,

oder $\text{NR}^{13}\text{R}^{14}$ einen heterocyclischen Rest, der neben dem N-Atom weitere Heteroeinheiten aus der Gruppe O, N, S, SO oder SO_2 im Ringgerüst enthalten kann, und der unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, OH, NH_2 , NHCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, CN, CONHCH_3 , CO_2CH_3 , COCH_3 , $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$, CHO, $(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{Alkyl}$, CONH_2 , $(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{Alkoxy}$, $(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{Haloalkoxy}$, $(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{Haloalkyl}$ und der Oxofunktion substituiert ist,

R^{15} einen Rest analog R^{12} ,

R^{16} einen Rest analog R^{11} ,

R^{17} einen Rest analog R^{12} ,

R^{18} einen Rest analog R^{13} ,

R^{19} einen Rest analog R^{14} ,

oder $\text{NR}^{18}\text{R}^{19}$ einen Rest analog $\text{NR}^{13}\text{R}^{14}$,

R^{20} einen Rest analog R^{12} ,

R^{21} $(\text{C}_1\text{-C}_6)\text{Alkyl}$, $(\text{C}_2\text{-C}_6)\text{Alkenyl}$, $(\text{C}_2\text{-C}_6)\text{Alkynyl}$, wobei die drei letztgenannten Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{Alkoxy}$, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{Alkylthio}$ und $\text{NR}^{30}\text{R}^{31}$ substituiert sind,

R^{22} einen Rest analog R^{13} ,

R^{23} einen Rest analog R^{14} oder

$\text{NR}^{22}\text{R}^{23}$ einen Rest analog $\text{NR}^{13}\text{R}^{14}$,

R^{24} H, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{Alkyl}$, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{Haloalkyl}$, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{Alkenyl}$, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{Haloalkenyl}$, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{Alkoxy}$, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{Haloalkoxy}$, oder Hydroxy,

R^{25} H, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{Alkyl}$, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{Haloalkyl}$, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{Alkenyl}$ oder $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{Haloalkenyl}$,

R^{26} analog R^{24} ,

R^{27} analog R^{25} ,

R^{28} analog R^{24} ,

R^{29} analog R^{25} ,

R^{30} analog R^{24} und

R^{31} analog R^{25}

bedeuten.

Der Begriff "analog" in einer Definition wie "R¹⁵ einen Rest analog R¹² ... bedeutet" heißt, daß R¹⁵ und R¹² gleiche oder verschiedene Reste bedeuten, wie sie in der Definition von R¹² aufgeführt sind.

Von besonderem Interesse sind auch erfindungsgemäße Herbizid-Safener-Kombinationen, wobei in den Verbindungen der Formel (A) und deren Salzen

R¹ (C₁-C₆)Alkyl, (C₂-C₆)Alkenyl, (C₂-C₆)Alkynyl, (C₃-C₆)Cycloalkyl, wobei jeder der vier letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe F, Cl, Br, I, CN, OCH₃, OCF₃, N(CH₃)₂, SO₂CH₃, CO₂CH₃, CO₂N(CH₃)₂ und Phenyl substituiert ist, oder eine Gruppe der genannten Formeln A-1 bis A-13,

R² H, (C₁-C₄)Alkyl, (C₂-C₄)Alkenyl, (C₂-C₄)Alkynyl, (C₃-C₆)Cycloalkyl oder (C₁-C₄)Haloalkyl,

R³ CO-R¹¹, CO-OR¹², CO-NR¹³R¹⁴ oder SO₂R²¹,

R⁴ Halogen, (C₁-C₃)Alkyl oder (C₁-C₃)Alkoxy,

n 0 oder 1,

m 0 oder 1,

R⁵ H oder CH₃,

R¹¹ H, (C₁-C₆)Alkyl, (C₂-C₄)Alkenyl, (C₂-C₄)Alkynyl, (C₁-C₄)Haloalkyl, (C₁-C₄)Alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl, Phenyl oder Heteroaryl mit 5 oder 6 Ringatomen, wobei jeder der zwei letztgenannten Reste unsubstituiert oder substituiert ist,

R¹² einen Rest analog R¹¹, außer Wasserstoff,

R¹³, R¹⁴ unabhängig voneinander H oder (C₁-C₄)Alkyl,

R²¹ (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Haloalkyl oder (C₁-C₄)Alkoxy-(C₁-C₄)alkyl,

einer der Reste X¹ und X² Halogen, (C₁-C₂)Alkyl, (C₁-C₂)Alkoxy,

(C₁-C₂)Alkylthio,

wobei jeder der drei letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₂)Alkoxy und (C₁-C₂)Alkylthio substituiert ist, oder Mono- oder Di(C₁-C₂-alkyl)amino, vorzugsweise Halogen, Methyl oder Methoxy, und

der andere der Reste X^1 und X^2 (C_1 - C_2)Alkyl, (C_1 - C_2)Haloalkyl, (C_1 - C_2)Alkoxy, (C_1 - C_2)Haloalkoxy oder (C_1 - C_2)Alkylthio, vorzugsweise Methyl oder Methoxy,
Z CH oder N bedeuten.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I) und deren Salze, worin

R^1 (C_1 - C_4)Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl,
 R^2 H, (C_1 - C_4)Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl,
 R^3 Formyl, Acetyl, n-Propionyl, i-Propionyl, 2-Methyl-propionyl, n-Butanoyl, Cyclopropylcarbonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Trifluoracetyl, Methylsulfonyl,
m 0 oder 1,
n Null,
 R^5 Wasserstoff,
A CH_2 ,
Q ein Sauerstoffatom oder $N(CH_3)$,
 X^1 OCH_3 , OC_2H_5 oder Cl,
 X^2 OCH_3 oder OC_2H_5 ,
Z CH oder N

bedeuten.

Die Safener (Antidote) der Formeln (B1) und (B2), beispielsweise Safener der obengenannten Gruppen a) bis g), reduzieren oder unterbinden phytotoxische Effekte, die beim Einsatz der herbiziden Wirkstoffe der Formel (A) in Nutzpflanzenkulturen auftreten können, ohne die Wirksamkeit dieser herbiziden Wirkstoffe gegen Schadpflanzen wesentlich zu beeinträchtigen. Hierdurch kann das Einsatzgebiet herkömmlicher Pflanzenschutzmittel ganz erheblich erweitert und z.B. auf Kulturen wie Weizen, Gerste, Mais und andere Gramineen-Kulturen ausgedehnt werden, in denen bisher ein Einsatz der Herbizide nicht möglich oder nur beschränkt, das heißt, in niedrigen Dosierungen mit wenig Breitenwirkung möglich war.

Die herbiziden Wirkstoffe und die erwähnten Safener können zusammen (als fertige Formulierung oder im Tank-mix-Verfahren) oder in beliebiger Reihenfolge nacheinander ausgebracht werden. Das Gewichtsverhältnis Safener: herbizider Wirkstoff kann innerhalb weiter Grenzen variieren und ist vorzugsweise im Bereich von 1:100 bis 100:1, insbesondere von 1:10 bis 10:1. Die jeweils optimalen Mengen an herbizidem Wirkstoff und Safener sind vom Typ des verwendeten herbiziden Wirkstoffs oder vom verwendeten Safener sowie von der Art des zu behandelnden Pflanzenbestandes abhängig und lassen sich von Fall zu Fall durch entsprechende Vorversuche ermitteln.

Haupteinsatzgebiete für die Anwendung der Safener sind vor allem Mais und Getreidekulturen (Weizen, Roggen, Gerste, Hafer), Reis, Sorghum, aber auch Baumwolle und Sojabohne, vorzugsweise Getreide und Mais.

Die Safener der Formeln (B1) und (B2) können je nach ihren Eigenschaften zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung der Samen) verwendet werden oder vor der Saat in die Saatfurchen eingebracht oder zusammen mit dem Herbizid vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen angewendet werden. Vorauflaufbehandlung schließt sowohl die Behandlung der Anbaufläche vor der Aussaat als auch die Behandlung der angesäten, aber noch nicht bewachsenen Anbauflächen ein. Bevorzugt ist die gemeinsame Anwendung mit dem Herbizid. Hierzu können Tankmischungen oder Fertigformulierungen eingesetzt werden.

Die benötigten Aufwandmengen der Safener können je nach Indikation und verwendetem herbiziden Wirkstoff innerhalb weiter Grenzen schwanken und sind in der Regel im Bereich von 0,001 bis 5 kg, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 kg Wirkstoff je Hektar.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb auch ein Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden der Formel (A), das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine wirksame Menge einer Verbindung der Formel (B1) und/oder (B2) vor, nach oder gleichzeitig mit dem

herbiziden Wirkstoff der Formel (A) auf die Pflanzen, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert wird.

Die Verbindungen der Formeln (B1) und (B2) und deren Kombinationen mit einem oder mehreren der genannten herbiziden Wirkstoffe können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP), emulgierbare Konzentrate (EC), wasserlösliche Pulver (SP), wasserlösliche Konzentrate (SL), konzentrierte Emulsionen (BW) wie Öl-in-Wasser und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen oder Emulsionen, Kapselsuspensionen (CS), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis (SC), Suspoemulsionen, Suspensionskonzentrate, Stäubemittel (DP), ölmischbare Lösungen (OL), Beizmittel, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, Granulate für die Boden- bzw. Streuapplikation, wasserlösliche Granulate (SG), wasserdispergierbare Granulate (WG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln und Wachse.

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986; Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J., H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry"; 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide"; 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964;

Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, wie z.B. Insektiziden, Akariziden, Herbiziden, Fungiziden, sowie mit Safenern, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z.B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Tenside ionischer und/oder nichtionischer Art (Netzmittel, Dispergiermittel), z.B. polyoxyethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole, polyoxethylierte Fettamine, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate, ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutyl-naphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleoylemethyltaurinsaures Natrium enthalten. Zur Herstellung der Spritzpulver werden die herbiziden Wirkstoffe beispielsweise in üblichen Apparaturen wie Hammermühlen, Gebläsemühlen und Luftstrahlmühlen feingemahlen und gleichzeitig oder anschließend mit den Formulierungshilfsmitteln vermischt.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen oder Mischungen der organischen Lösungsmittel unter Zusatz von einem oder mehreren Tensiden ionischer und/oder nichtionischer Art (Emulgatoren) hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanester wie z.B.

Sorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitanester wie z.B. Polyoxyethylensorbitanfettsäureester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder Diatomeenerde.

Suspensionskonzentrate können auf Wasser- oder Ölbasis sein. Sie können beispielsweise durch Naß-Vermahlung mittels handelsüblicher Perlmühlen und gegebenenfalls Zusatz von Tensiden, wie sie z.B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, hergestellt werden.

Emulsionen, z.B. Öl-in-Wasser-Emulsionen (EW), lassen sich beispielsweise mittels Rührern, Kolloidmühlen und/oder statischen Mischern unter Verwendung von wäßrigen organischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls Tensiden, wie sie z.B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, herstellen.

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebmitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - granuliert werden.

Wasserdispergierbare Granulate werden in der Regel nach den üblichen Verfahren wie Sprühtrocknung, Wirbelbett-Granulierung, Teller-Granulierung, Mischung mit Hochgeschwindigkeitsmischern und Extrusion ohne festes Inertmaterial hergestellt.

Zur Herstellung von Teller-, Fließbett-, Extruder- und Sprühgranulate siehe z.B. Verfahren in "Spray-Drying Handbook" 3rd ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London; J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, Seiten 147 ff; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5th Ed., McGraw-Hill, New York 1973, S. 8-57.

Für weitere Einzelheiten zur Formulierung von Pflanzenschutzmitteln siehe z.B. G.C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, Seiten 81-96 und J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, Seiten 101-103.

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-%, Wirkstoffe der Formel (B1) und/oder (B2) oder des Herbizid/Antidot-Wirkstoffgemischs (A) und (B1) und/oder (B2) und 1 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 5 bis 99,8 Gew.-%, eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.-% eines Tensides.

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z.B. etwa 10 bis 90 Gew.%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten beträgt die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 80 Gew.-%. Staubbörmige Formulierungen enthalten etwa 1 bis 20 Gew.-% an Wirkstoffen, versprühbare Lösungen etwa 0,2 bis 20 Gew.-% Wirkstoffe. Bei Granulaten wie wasserdispergierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt. In der Regel liegt der Gehalt bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten zwischen 10 und 90 Gew.-%.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Konservierungs-, Frostschutz- und Lösungsmittel, Füll-, Träger- und Farbstoffe,

Entschäumer, Verdunstungshemmer und den pH-Wert und die Viskosität beeinflussende Mittel.

Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Wirkstoffe in Mischungsformulierungen oder im Tank-Mix sind beispielsweise bekannte Wirkstoffe einsetzbar, wie sie in z.B. Weed Research 26, 441-445 (1986), oder "The Pesticide Manual", 9th edition, The British Crop Protection Council, 1990/91, Bracknell, England, und dort zitierter Literatur beschrieben sind. Als literaturbekannte Herbizide, die mit den Verbindungen der Formel (I) kombiniert werden können, sind z.B. folgende Wirkstoffe zu nennen (Anmerkung: Die Verbindungen sind entweder mit dem "common name" nach der International Organization for Standardization (ISO) oder mit dem chemischen Namen, ggf. zusammen mit einer üblichen Codenummer bezeichnet):

acetochlor; acifluorfen; aclonifen; AKH 7088, d.h. [[[1-[5-[2-Chloro-4-(trifluoromethyl)-phenoxy]-2-nitrophenyl]-2-methoxyethylidene]-amino]-oxy]-essigsäure und -essigsäuremethylester; alachlor; alloxydim; ametryn; amidosulfuron; amitrol; AMS, d.h. Ammoniumsulfamat; anilofos; asulam; atrazin; azimsulfurone (DPX-A8947); aziprotryn; barban; BAS 516 H, d.h. 5-Fluor-2-phenyl-4H-3,1-benzoxazin-4-on; benazolin; benfluralin; benfuresate; bensulfuron-methyl; bensulide; bentazone; benzofenap; benzofluor; benzoylprop-ethyl; benzthiazuron; bialaphos; bifenox; bromacil; bromobutide; bromofenoxim; bromoxynil; bromuron; buminafos; busoxinone; butachlor; butamifos; butenachlor; buthidazole; butralin; butylate; cafenstrole (CH-900); carbetamide; cafentrazone (ICI-A0051); CDAA, d.h. 2-Chlor-N,N-di-2-propenylacetamid; CDEC, d.h. Diethyldithiocarbaminsäure-2-chlorallylester; chlomethoxyfen; chloramben; chlorazifop-butyl, chlormesulon (ICI-A0051); chlorbromuron; chlorbufam; chlorfenac; chlorflurecol-methyl; chloridazon; chlorimuron ethyl; chlornitrofen; chlorotoluron; chloroxuron; chlorpropham; chlorsulfuron; chlorthal-dimethyl; chlorthiamid; cinmethylin; cinosulfuron; clethodim; clodinafop und dessen Esterderivate (z.B. clodinafop-propargyl); clomazone; clomeprop; cloproxydim; clopyralid; cumyluron (JC 940); cyanazine; cycloate; cyclosulfamuron (AC 104); cycloxydim; cycluron; cyhalofop und dessen

Esterderivate (z.B. Butylester, DEH-112); cyperquat; cyprazine; cyprazole; daimuron; 2,4-DB; dalapon; desmedipham; desmetryn; di-allate; dicamba; dichlobenil; dichlorprop; diclofop und dessen Ester wie diclofop-methyl; diethatyl; difenoxuron; difenzoquat; diflufenican; dimefuron; dimethachlor; dimethametryn; dimethenamid (SAN-582H); dimethazone, clomazon; dimethipin; dimetrasulfuron, dinitramine; dinoseb; dinoterb; diphenamid; dipropetryn; diquat; dithiopyr; diuron; DNOC; eglinazine-ethyl; EL 177, d.h. 5-Cyano-1-(1,1-dimethylethyl)-N-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamid; endothal; EPTC; esprocarb; ethalfluralin; ethametsulfuron-methyl; ethidimuron; ethiozin; ethofumesate; F5231, d.h. N-[2-Chlor-4-fluor-5-[4-(3-fluorpropyl)-4,5-dihydro-5-oxo-1H-tetrazol-1-yl]-phenyl]-ethansulfonamid; ethoxyfen und dessen Ester (z.B. Ethylester, HN-252); etobenzanid (HW 52); fenoprop; fenoxan, fenoxaprop und fenoxaprop-P sowie deren Ester, z.B. fenoxaprop-P-ethyl und fenoxaprop-ethyl; fenoxydim; fenuron; flamprop-methyl; flazasulfuron; fluazifop und fluazifop-P und deren Ester, z.B. fluazifop-butyl und fluazifop-P-butyl; fluchloralin; flumetsulam; flumeturon; flumiclorac und dessen Ester (z.B. Pentylester, S-23031); flumioxazin (S-482); flumipropyn; flupoxam (KNW-739); fluorodifen; fluoroglycofen-ethyl; flupropacil (UBIC-4243); fluridone; flurochloridone; fluroxypyr; flurtamone; fomesafen; fosamine; furyloxyfen; glufosinate; glyphosate; halosaten; halosulfuron und dessen Ester (z.B. Methylester, NC-319); haloxyfop und dessen Ester; haloxyfop-P (= R-haloxyfop) und dessen Ester; hexazinone; imazamethabenz-methyl; imazapyr; imazaquin und Salze wie das Ammoniumsalz; imazethamethapyr; imazethapyr; imazosulfuron; ioxynil; isocarbamid; isopropalin; isoproturon; isouron; isoxaben; isoxapyrifop; karbutilate; lactofen; lenacil; linuron; MCPA; MCPB; mecoprop; mefenacet; mefluidid; metamitron; metazachlor; methabenzthiazuron; metham; methazole; methoxyphenone; methyldymron; metabenzuron, methobenzuron; metobromuron; metolachlor; metosulam (XRD 511); metoxuron; metribuzin; metsulfuron-methyl; MH; molinate; monalide; monocarbamide dihydrogensulfate; monolinuron; monuron; MT 128, d.h. 6-Chlor-N-(3-chlor-2-propenyl)-5-methyl-N-phenyl-3-pyridazinamin; MT 5950, d.h. N-[3-Chlor-4-(1-methylethyl)-phenyl]-2-methylpentanamid; naproanilide; napropamide; naptalam;

NC 310, d.h. 4-(2,4-dichlorbenzoyl)-1-methyl-5-benzyloxy-pyrazol; neburon; nicosulfuron; nipyraclorfen; nitralin; nitrofen; nitrofluorfen; norflurazon; orbencarb; oryzalin; oxadiargyl (RP-020630); oxadiazon; oxyfluorfen; paraquat; pebulate; pendimethalin; perfluidone; phenisopham; phenmedipham; picloram; piperophos; piributicarb; pirifenop-butyl; pretilachlor; primisulfuron-methyl; procyazine; prodiamine; profluralin; proglinazine-ethyl; prometon; prometryn; propachlor; propanil; propaquizafop und dessen Ester; propazine; propham; propisochlor; propyzamide; prosulfalin; prosulfocarb; prosulfuron (CGA-152005); prynachlor; pyrazolate; pyrazon; pyrazosulfuron-ethyl; pyrazoxyfen; pyridate; pyriothion (KIH-2031); pyroxofop und dessen Ester (z.B. Propargylester); quinclorac; quinmerac; quinofof und dessen Esterderivate, quizalofop und quizalofop-P und deren Esterderivate z.B. quizalofop-ethyl; quizalofop-P-tefuryl und -ethyl; renniduron; rimsulfuron (DPX-E 9636); S 275, d.h. 2-[4-Chlor-2-fluor-5-(2-propynyloxy)-phenyl]-4,5,6,7-tetrahydro-2H-indazol; sebumeton; sethoxydim; siduron; simazine; simetryn; SN 106279, d.h. 2-[[7-[2-Chlor-4-(trifluor-methyl)-phenoxy]-2-naphthalenyl]-oxy]-propansäure und -methylester; sulfentazon (FMC-97285, F-6285); sulfazuron; sulfometuron-methyl; sulfosate (ICI-A0224); TCA; tebutam (GCP-5544); tebuthiuron; terbacil; terbucarb; terbutylchlor; terbumeton; terbuthylazine; terbutryn; TFH 450, d.h. N,N-Diethyl-3-[(2-ethyl-6-methylphenyl)-sulfonyl]-1H-1,2,4-triazol-1-carboxamid; thenylchlor (NSK-850); thiazafluron; thizopyr (Mon-13200); thidiazimin (SN-124085); thifensulfuron-methyl; thiobencarb; tiocarbamil; tralkoxydim; tri-allate; triasulfuron; triazofenamide; tribenuron-methyl; triclopyr; tridiphane; trietazine; trifluralin; triflusulfuron und Ester (z.B. Methylester, DPX-66037); trimeturon; tsitodef; vernolate; WL 110547, d.h. 5-Phenoxy-1-[3-(trifluormethyl)-phenyl]-1H-tetrazol; UBH-509; D-489; LS 82-556; KPP-300; NC-324; NC-330; KH-218; DPX-N8189; SC-0774; DOWCO-535; DK-8910; V-53482; PP-600; MBH-001; KIH-9201; ET-751; KIH-6127 und KIH-2023.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und wasserdispergierbaren

Granulaten mittels Wasser. Staubförmige Zubereitungen, Boden- bzw. Streugranulate sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit, der Art des verwendeten Herbizids, u.a. variiert die erforderliche Aufwandmenge der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (A). Sie kann innerhalb weiter Grenzen variiert werden, z.B. zwischen 0,001 und 10,0 kg/ha oder mehr Aktivsubstanz, vorzugsweise liegt sie jedoch zwischen 0,005 und 5 kg/ha.

Folgende Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung:

A. Formulierungsbeispiele

- a) Ein Staubmittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel (B1) und/oder (B2) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem herbiziden Wirkstoff der Formel (A) und einem Safener der Formel (B1) und/oder (B2) und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.
- b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (B1) und/oder (B2) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem herbiziden Wirkstoff der Formel (A) und einem Safener der Formel (B1) und/oder (B2), 64 Gewichtsteile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoylmethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.
- c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (B1) und/oder (B2) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem herbiziden Wirkstoff der Formel (A) und einem Safener der Formel (B1) und/oder (B2),

6 Gew.-Teilen Alkylphenolpolyglykoether ([®]Triton X 207), 3 Gew.-Teilen Isotridecanolpolyglykoether (8 EO) und 71 Gew.-Teilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z.B. ca. 255 bis über 277°C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.

- d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gew.-Teilen einer Verbindung der Formel (B1) und/oder (B2) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem herbiziden Wirkstoff der Formel (A) und einem Safener der Formel (B1) und/oder (B2), 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösemittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertes Nonylphenol als Emulgator.
- e) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird erhalten, indem man
- | | |
|---------------|--|
| 75 Gew.-Teile | einer Verbindung der Formel (B1) und/oder (B2) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem herbiziden Wirkstoff der Formel (A) und einem Safener der Formel B1 und/oder B2, |
| 10 " | ligninsulfonsaures Calcium, |
| 5 " | Natriumlaurylsulfat, |
| 3 " | Polyvinylalkohol und |
| 7 " | Kaolin |
- mischt, auf einer Stiftmühle mahlt und das Pulver in einem Wirbelbett durch Aufsprühen von Wasser als Granulierflüssigkeit granuliert.
- f) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird auch erhalten, indem man
- | | |
|-----------------|--|
| 25 Gew.-Teil(e) | einer Verbindung der Formel (B1) und/oder (B2) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem herbiziden Wirkstoff der Formel (A) und einem Safener der Formel (B1) und/oder (B2), |
|-----------------|--|

32

5	"	2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium,
2	"	oleoymethyltaurinsaures Natrium,
1	"	Polyvinylalkohol,
17	"	Calciumcarbonat und
50	"	Wasser

auf einer Kolloidmühle homogenisiert und vorzerkleinert, anschließend auf einer Perlmühle mahlt und die so erhaltene Suspension in einem Sprühturm mittels einer Einstoffdüse zerstäubt und trocknet.

Biologische Beispiele**Beispiel 1**

Verschiedene Kulturpflanzen werden im Gewächshaus in Plastiktöpfen von 9 cm Durchmesser bis zum angegebenen Stadium herangezogen und dann mit dem jeweiligen Herbizid bzw. mit einem Gemisch aus dem Herbizid und dem Safener im Nachlaufverfahren behandelt. Das Herbizid der Formel (A) und die Verbindungen der Formel (B) werden dabei in Form wäßriger Suspensionen bzw. Emulsionen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 300 l/ha ausgebracht. 4 Wochen nach der Behandlung werden die Pflanzen visuell auf jede Art von Schädigung durch die ausgebrachten Herbizide bonitiert, wobei insbesondere das Ausmaß der anhaltenden Wachstumshemmung berücksichtigt wird. Die Bewertung erfolgt in Prozentwerten (Skala 0 bis 100 %) im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen.

Die Ergebnisse der Versuche zeigen, daß verschiedene erfindungsgemäße Safener den selektiven Einsatz der Herbizide in Kulturen wie Weizen, Gerste und Mais ermöglichen, ohne dabei die herbizide Wirksamkeit negativ zu beeinflussen.

Tabelle 1: Phytotoxizität erfindungsgemäßer Herbizid-Safener-Kombinationen in Getreide

Herbizid Typ A	Safener Typ B	Dosis [g AS/ha] A + B	Phytotoxizität	
			Weizen	Gerste
A1	-	20	50	80
	-	10	25	50
	B1-1	20 + 40	0	15
		10 + 20	0	0
	B1-9	20 + 40	0	25
		10 + 20	0	0
	B1-6	20 + 40	0	20
		10 + 20	0	0
A2	-	20	60	80
	-	10	20	40
	B1-1	20 + 40	5	15
		10 + 20	0	0
	B1-9	20 + 40	10	15
		10 + 20	0	0
	B1-6	10 + 20	0	5
A3	-	20	65	95
	-	10	30	60
	B1-1	20 + 40	10	20
		10 + 20	0	0
	B1-9	20 + 40	15	25
		10 + 20	0	0
	B1-6	20 + 40	10	25
		10 + 20	0	0

Fortsetzung Tabelle 1

34

Herbizid Typ A	Safener Typ B	Dosis [g AS/ha] A + B	Phytotoxizität	
			Weizen	Gerste
A4	-	40	40	80
	-	20	15	30
	B1-1	40 + 80	0	15
		20 + 40	0	0
	B1-9	40 + 80	0	10
		20 + 40	0	0
	B1-6	40 + 80	0	25
		20 + 40	0	0
A5	-	40	20	50
	-	20	5	25
	B1-1	40 + 80	0	0
		20 + 40	0	0
	B1-9	40 + 80	0	0
		20 + 40	0	0
	B1-6	40 + 80	0	5
		20 + 40	0	0
A6	-	40	40	85
	-	20	15	30
	B1-1	40 + 80	0	20
		20 + 40	0	0
	B1-9	40 + 80	0	5
		20 + 40	0	0
	B1-6	40 + 80	0	20
		20 + 40	0	0

Fortsetzung Tabelle 1

35

Herbizid Typ A	Safener Typ B	Dosis [g AS/ha] A + B	Phytotoxizität	
			Weizen	Gerste
A10	B1-1	25	30	55
		12	25	15
		6	15	5
		25 + 12	0	5
		12 + 6	0	0
		6 + 3	0	0
A11	B1-1	25	45	45
		12	20	25
		6	5	10
		25 + 12	5	10
		12 + 6	0	0
		6 + 3	0	0
	B1-9	25 + 12	10	15
		12 + 6	0	5
		6 + 3	0	0
A12	B1-1	25	10	25
		12	10	15
		6	5	8
		25 + 12	0	5
		12 + 6	0	0
		6 + 3	0	0

Bedingungen: Die Applikation erfolgt im Stadium des Anfangs der Bestockung von Weizen und Gerste

Tabelle 2: Herbizide Wirksamkeit gegen Gräser

Herbizid Typ A	Safener Typ B	Dosis [g AS/ha] A + B	Wirkung in % gegen			
			ALMY	APSP	AVFA	POAN
A5	-	40	100	100	100	100
		20	99	100	99	100
		10	95	98	85	98
	B1-9	40 + 80	100	100	100	100
		20 + 40	98	100	100	100
		10 + 20	95	95	90	95
	B1-1	40 + 80	100	100	100	100
		20 + 40	100	99	100	100
		10 + 20	90	99	80	98
	B1-6	40 + 80	100	100	100	100
		20 + 40	100	100	98	99
		10 + 20	95	95	80	95
A6	-	40	100	100	100	100
		20	100	100	90	100
		10	99	99	80	99
	B1-9	40 + 80	100	100	100	100
		20 + 40	100	100	95	100
		10 + 20	100	98	95	100
	B1-1	40 + 80	100	100	100	100
		20 + 40	100	100	95	100
		10 + 20	95	95	80	95
	B1-6	40 + 80	100	100	100	100
		20 + 40	100	100	90	100
		10 + 20	95	100	80	100

Fortsetzung Tabelle 2

37

Herbizid Typ A	Safener Typ B	Dosis [g AS/ha] A + B	Wirkung in % gegen			
			ALMY	APSP	AVFA	POAN
A10	-	25	100	99	90	100
		12	100	97	85	99
		6	98	80	75	85
	B1-1	25 + 12	100	100	95	100
		12 + 6	99	98	85	100
		6 + 3	97	85	75	90
A11	-	25	100	100	95	100
		12	98	95	90	100
		6	95	85	70	90
	B1-1	25 + 12	100	100	95	100
		12 + 6	99	98	92	100
		6 + 3	93	88	75	93
	B1-9	25 + 12	100	100	98	100
		12 + 6	98	97	92	100
		6 + 3	93	90	75	95
A12		25	99	98	90	99
		12	98	95	85	92
		6	95	85	75	85
	B1-1	25 + 12	100	100	95	100
		12 + 6	97	99	85	90
		6 + 3	96	90	70	85

Stadium der Gräser bei Applikation: 4-Blattstadium

Tabelle 3: Wirkung und Selektivität in Mais

Herbizid A (+ Safener B)	Dosis [g AS/ha]	Phytotoxizität bzw. herbizide Wirkung in %			
		Mais	AVFA	ECCG	SOHA
A7	100	60	100	90	95
	50	40	100	80	90
	25	25	100	60	90
A7 + B1-9	100 + 100	15	100	95	100
	50 + 50	0	100	80	95
	25 + 25	0	100	60	90
A7 + B1-11	100 + 100	10	100	90	100
	50 + 50	0	100	90	90
	25 + 25	0	100	60	80
A7 + B1-10	100 + 100	10	100	90	90
	50 + 50	0	100	90	90
	25 + 25	0	100	70	80
A8 + B1-9	100	25	-	-	-
	50	10	100	100	98
	25	0	95	98	95
A8 + B1-9	100 + 50	0	-	-	-
	50 + 25	0	100	100	100
	25 + 12	0	97	99	95
A8 + B1-11	100 + 50	0	-	-	-
	50 + 25	0	-	100	100
	25 + 12	0	-	98	95
A9	100	35	-	-	-
	50	15	-	100	100
	25	0	-	99	98

Fortsetzung Tabelle 3

39

Herbizid A (+ Safener B)	Dosis [g AS/ha]	Phytotoxizität bzw. herbizide Wirkung in %			
		Mais	AVFA	ECCG	SOHA
A9 + B1-9	100 + 50	10	-	-	-
	50 + 25	0	-	100	100
	25 + 12	0	-	99	95
A9 + B1-11	100 + 50	10	-	-	-
	50 + 25	0	-	99	99
	25 + 12	0	-	95	98
A13	100	30	-	-	-
	50	20	95	100	97
	25	10	90	99	90
A13 + B1-9	100 + 50	5	-	-	-
	50 + 25	0	98	100	98
	25 + 12	0	90	100	90

Stadium: Mais - 4-Blätter

AVFA - 3 Blätter

ECCG: Anfang Bestockung (d.h. 4 bis 5 Blätter)

SOHA: 3 Blätter

Abkürzungen in Tabellen 1 bis 3:

g AS/ha	=	Aufwandmenge in Gramm Aktivsubstanz pro Hektar
ALMY	=	Alopecurus myosuroides
APSP	=	Apera spica-venti
AVFA	=	Avena fatua
POAN	=	Poa annua
ECCG	=	Echinochloa crus-galli
SOHA	=	Sorghum halepense

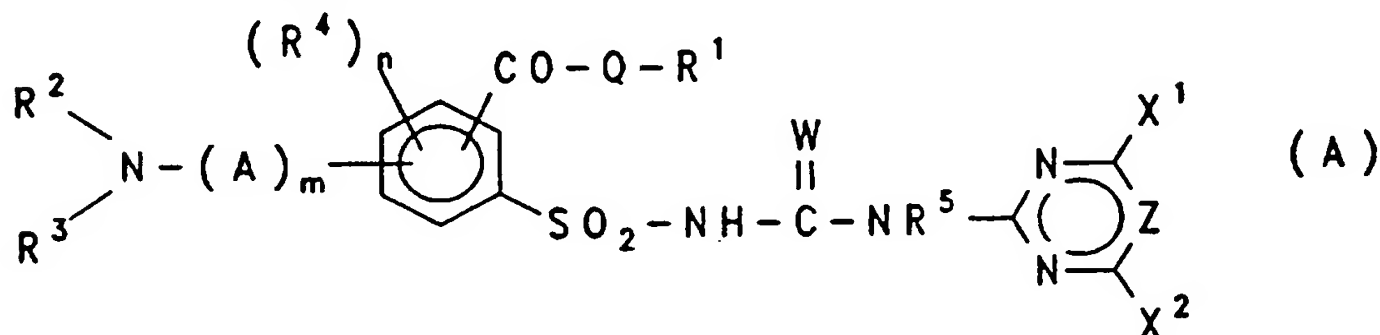
(Fortsetzung Abkürzungen zu Tabellen 1 bis 3)

- A1 = N-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-ylaminocarbonyl)-2-methoxycarbonyl-5-acetylamino-benzolsulfonamid
- A2 = N-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-ylaminocarbonyl)-2-methoxycarbonyl-5-(N-formyl-N-methyl-aminomethyl)-benzolsulfonamid-natriumsalz
- A3 = N-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-ylaminocarbonyl)-2-methoxycarbonyl-5-acetylamino)-benzolsulfonamid-natriumsalz
- A4 = N-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl-aminocarbonyl)-2-methoxycarbonyl-5-(N-methyl-N-propionyl-amino)-benzolsulfonamid-natriumsalz
- A5 = N-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-ylaminocarbonyl)-2-methoxycarbonyl-5-(N-isopropionyl-methylamino)-benzolsulfonamid-natriumsalz
- A6 = N-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-ylaminocarbonyl)-2-methoxycarbonyl-5-(N-methoxycarbonyl-aminomethyl)-benzolsulfonamid-natriumsalz
- A7 = N-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-ylaminocarbonyl)-2-(N,N-dimethylaminocarbonyl)-5-(N-methoxycarbonyl-amino)-benzolsulfonamid-natriumsalz
- A8 = N-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-ylaminocarbonyl)-2-(N,N-dimethylaminocarbonyl)-5-(N-formyl-amino)-benzolsulfonamid
- A9 = N-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl-aminocarbonyl)-2-(N,N-dimethylaminocarbonyl)-5-(N-propionyl-amino)-benzolsulfonamid-natriumsalz
- A10 = N-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl-aminocarbonyl)-2-methoxycarbonyl-5-(N-methylsulfonyl-aminomethyl)-benzolsulfonamid-natriumsalz
- A11 = N-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl-aminocarbonyl)-2-methoxycarbonyl-5-(N-methoxycarbonyl-aminomethyl)-benzolsulfonamid-natriumsalz
- A12 = N-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl-aminocarbonyl)-2-methoxycarbonyl-5-(N-methylsulfonyl-N-methyl-aminomethyl)-benzolsulfonamid

- A13 =** N-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl-aminocarbonyl)-2-(N,N-dimethylamino-carbonyl)-5-(N-methoxycarbonyl-amino)-benzolsulfonamid
- B1-1 =** 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(ethoxycarbonyl)-5-methyl-2-pyrazolin-3-carbonsäureethylester
- B1-6 =** 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-trichlormethyl-(1H)-1,2,4-triazol-3-carbonsäureethylester
- B1-9 =** 5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester
- B1-10 =** 5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure-n-propylester
- B1-11 =** 5-(4-Fluorphenyl)-5-phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester

Patentansprüche

1. Herbizid-Safener-Kombinationen, enthaltend
 A) mindestens einen herbiziden Wirkstoff aus der Gruppe der substituierten Phenylsulfonylharnstoffe der Formel (A) und deren Salze



worin

W O oder S,

A eine Gruppe der Formel $CR'R''$, worin R' und R'' unabhängig voneinander H oder (C_1-C_4) Alkyl bedeuten,

Q O, S oder eine Gruppe NR^6 ,

m 0 oder 1,

n 0, 1, 2 oder 3,

R^1 H, einen Kohlenwasserstoffrest oder einen heterocyclischen Rest, wobei jeder der zwei letztgenannten Reste unsubstituiert oder substituiert ist,

R^2 H, OH oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoff- oder Kohlenwasserstoffoxyrest, wobei jeder der zwei letztgenannten Reste unsubstituiert oder substituiert ist,

R^3 einen Acylrest,

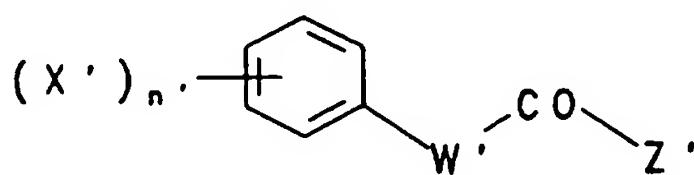
R^4 Halogen, CN, NO_2 , (C_1-C_4) Alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy, $[(C_1-C_4)Alkyl]$ -carbonyl, $[(C_1-C_4)Alkoxy]$ -carbonyl, wobei jeder der vier letztgenannten Reste unsubstituiert oder substituiert ist,

R^5 H, (C_1-C_5) Alkyl oder (C_1-C_4) Alkoxy,

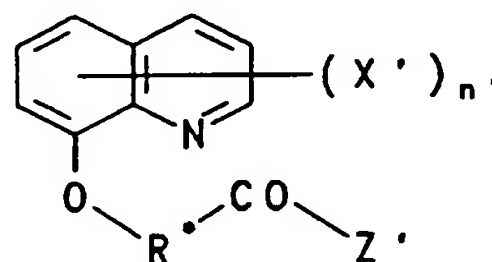
- R^6 H, (C_1-C_4) Alkyl, (C_3-C_4) Alkenyl, (C_3-C_4) Alkynyl, wobei jeder der letztgenannten drei Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C_1-C_4) Alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy und (C_1-C_4) Alkylthio substituiert ist, oder (C_1-C_4) Alkoxy oder OH,
- X^1, X^2 unabhängig voneinander H, Halogen, (C_1-C_6) Alkyl, (C_2-C_6) Alkenyl, (C_2-C_6) Alkynyl, (C_3-C_7) Cycloalkyl, (C_1-C_6) Alkoxy, (C_2-C_6) Alkenyloxy, (C_2-C_6) Alkynyloxy, (C_1-C_6) Alkylthio, Mono- oder Di- $[(C_1-C_4)$ alkyl]-amino, wobei jeder der zehn letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C_1-C_4) Alkoxy, (C_1-C_4) Haloalkoxy und (C_1-C_4) Alkylthio substituiert ist, und
- Z CH, N oder eine Gruppe der Formel $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} - R^0 \\ \diagdown \end{array}$, worin R^0 Halogen, Cyano, (C_1-C_3) Alkyl, (C_1-C_3) Haloalkyl, (C_1-C_3) Alkoxy oder (C_1-C_3) Haloalkoxy ist,

bedeuten, und

- B) mindestens einen Safener aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln (B1) und (B2),



(B1)



(B2)

in welchen

- X' Wasserstoff, Halogen, (C_1-C_4) Alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy, Nitro oder (C_1-C_4) Halogenalkyl bedeutet,

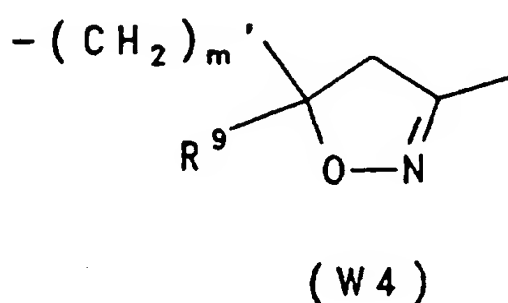
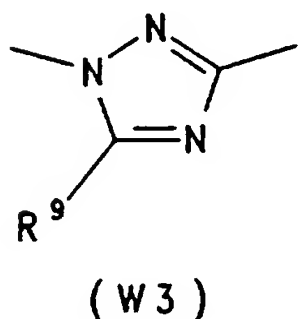
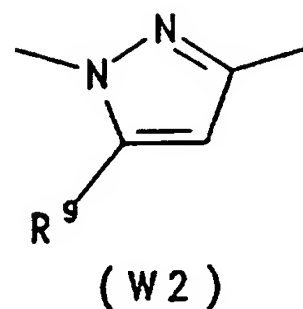
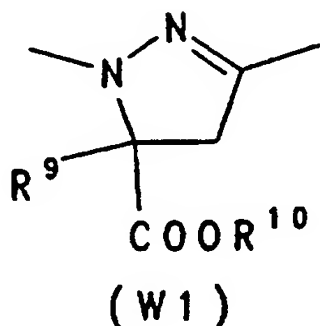
- Z'** OR⁷, SR⁷ oder NR⁷R⁸ bedeutet oder für einen gesättigten oder ungesättigten 3- bis 7-gliedrigen Heterocyclus mit mindestens einem N-Atom und bis zu 3 Heteroatomen steht, der über das N-Atom mit der Carbonylgruppe in (B1) bzw. (B2) verbunden ist und unsubstituiert oder durch Reste aus der Gruppe (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl substituiert ist,
- R'** eine (C₁ oder C₂)-Alkandiyolkette bedeutet, die unsubstituiert oder mit einem oder zwei (C₁-C₄)Alkylresten oder mit [(C₁-C₃)-Alkoxy]-carbonyl substituiert ist,
- R⁷** Wasserstoff oder einen unsubstituierten oder substituierten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest bedeutet,
- R⁸** Wasserstoff, (C₁-C₆)Alkyl, (C₁-C₆)Alkoxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeutet,
- n'** eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist,
- W'** einen divalenten heterocyclischen Rest aus der Gruppe der teilungesättigten oder heteroaromatischen Fünfring-Heterocyclen mit 1 bis 3 Heteroringatomen des Typs N und O, wobei mindestens ein N-Atom und höchstens ein O-Atom im Ring enthalten ist, bedeutet.

2. Herbizid-Safener-Kombinationen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Formeln (B1) bzw. (B2)

- R⁷** Wasserstoff, (C₁-C₁₈)Alkyl, (C₃-C₁₂)Cycloalkyl, (C₂-C₈)Alkenyl oder (C₂-C₈)Alkinyl bedeutet, wobei die vorstehenden C-haltigen Reste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach, vorzugsweise bis zu dreifach, durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe enthaltend Halogen, Hydroxy, (C₁-C₈)Alkoxy, (C₁-C₈)Alkylmercapto, (C₂-C₈)Alkenylmercapto, (C₂-C₈)Alkinylmercapto, (C₂-C₈)Alkenyloxy, (C₂-C₈)Alkinyloxy, (C₃-C₇)Cycloalkyl, (C₃-C₇)Cycloalkoxy, Cyano, Mono- und Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, Carboxy, (C₁-C₈)Alkoxycarbonyl, (C₂-C₈)Alkenyloxycarbonyl, (C₁-C₈)Alkylmercaptocarbonyl,

(C_2-C_8) Alkinyloxy-carbonyl, (C_1-C_8) Alkyl-carbonyl, (C_2-C_8) Alkenyl-carbonyl, (C_2-C_8) Alkynyl-carbonyl, 1-(Hydroxyimino)- (C_1-C_6) -alkyl, 1- $[(C_1-C_4)$ Alkylimino]- (C_1-C_4) -alkyl, 1- $[(C_1-C_4)$ Alkoxyimino]- (C_1-C_6) -alkyl, (C_1-C_8) Alkyl-carbonylamino, (C_2-C_8) Alkenyl-carbonylamino, (C_2-C_8) Alkynyl-carbonylamino, Aminocarbonyl, (C_1-C_8) Alkylaminocarbonyl, Di- (C_1-C_6) -alkylaminocarbonyl, (C_2-C_6) Alkenylaminocarbonyl, (C_2-C_6) Alkynylaminocarbonyl, (C_1-C_8) Alkoxy-carbonylamino, (C_1-C_8) Alkylaminocarbonylamino, (C_1-C_6) Alkyl-carbonyloxy, das unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro, (C_1-C_4) Alkoxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl substituiert ist, (C_2-C_6) Alkenyl-carbonyloxy, (C_2-C_6) Alkynyl-carbonyloxy, (C_1-C_8) Alkylsulfonyl, Phenyl, Phenyl- (C_1-C_6) -alkoxy, Phenyl- (C_1-C_6) -alkoxy-carbonyl, Phenoxy, Phenoxy- (C_1-C_6) -alkoxy, Phenoxy- (C_1-C_6) -alkoxy-carbonyl, Phenyl-carbonyloxy, Phenyl-carbonylamino, Phenyl- (C_1-C_6) -alkyl-carbonylamino, wobei die letztgenannten 9 Reste im Phenylring unsubstituiert oder ein- oder mehrfach, vorzugsweise bis zu dreifach durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, (C_1-C_4) Alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy, (C_1-C_4) Halogenalkyl, (C_1-C_4) Halogenalkoxy und Nitro substituiert sind, und Reste der Formeln $-SiR'_3$, $-O-SiR'_3$, $R'_3Si-(C_1-C_8)$ -alkoxy, $-CO-O-NR'_2$, $-O-N=CR'_2$, $-N=CR'_2$, $-NR'_2$, $-O-NR'_2$, $CH(OR')_2$, $-O-(CH_2)_m-CH(OR')_2$, $-CR'''(OR'_2)_2$ und $-O-(CH_2)_m-CR'''(OR'_2)_2$, worin die R' in den genannten Formeln unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_4) Alkyl, Phenyl, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach, vorzugsweise bis zu dreifach durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, (C_1-C_4) Alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy, (C_1-C_4) Halogenalkyl, (C_1-C_4) Halogenalkoxy und Nitro substituiert ist, oder paarweise eine (C_2-C_6) Alkandiylkette und $m = 0$ bis 6 bedeuten und R''' Wasserstoff oder (C_1-C_4) Alkyl bedeutet, und einen substituierten Alkoxyrest der Formel $R''O-CHR'''CH(OR'')-(C_1-C_6)$ -alkoxy, worin die R'' unabhängig voneinander (C_1-C_4) Alkyl oder zusammen (C_1-C_6) Alkandiyl und R''' Wasserstoff oder (C_1-C_4) Alkyl bedeuten, substituiert sind,

W' einen divalenten heterocyclischen Rest aus der Gruppe der Reste der Formeln (W1) bis (W4)



R⁹ Wasserstoff, (C₁-C₈)Alkyl, (C₁-C₈)Halogenalkyl, (C₃-C₁₂)Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeutet,

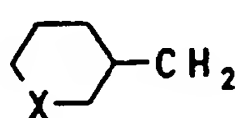
R¹⁰ Wasserstoff, (C₁-C₈)Alkyl, (C₁-C₈)Halogenalkyl, (C₁-C₄)Alkoxy-, (C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₆)Hydroxyalkyl, (C₃-C₁₂)Cycloalkyl oder Tri-(C₁-C₄)-alkyl-silyl bedeutet und

m' 0 oder 1 bedeutet,

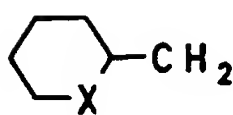
bedeuten.

3. Herbizid-Safener-Kombinationen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (A)

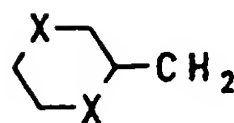
R¹ (C₁-C₆)Alkyl, (C₂-C₆)Alkenyl, (C₂-C₆)Alkynyl, (C₃-C₆)Cycloalkyl, wobei jeder der vier letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, CN, (C₁-C₄)Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkylthio, (C₁-C₄)Haloalkoxy, Mono-(C₁-C₄-alkyl)-amino, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, (C₁-C₄)Alkylsulfonyl, (C₁-C₄-alkyl)-aminocarbonyl, Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminocarbonyl, Phenyl und substituiertes Phenyl substituiert ist, oder einen Rest des Typs Heterocyclyl oder Heterocyclyl-(C₁-C₄)alkyl mit 3 bis 7 Ringatomen aus der Gruppe der Reste mit den Formeln A-1 bis A-13



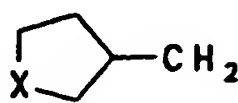
A-1



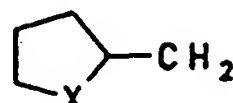
A-2



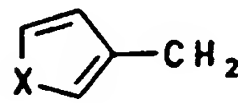
A-3



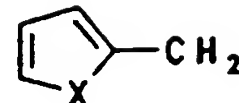
A-4



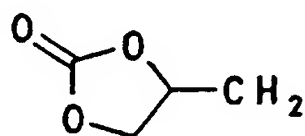
A-5



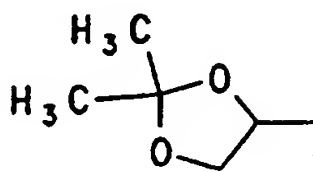
A-6



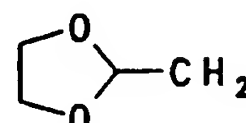
A-7



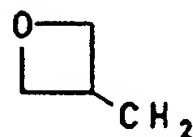
A-8



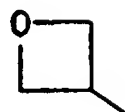
A-9



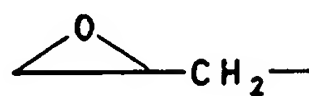
A-10



A-11



A-12



A-13

X O, S, S(O) oder SO₂,

R² H, OH, (C₁-C₆)Alkyl, (C₃-C₇)Cycloalkyl, (C₂-C₆)Alkenyl, (C₂-C₆)Alkynyl, (C₁-C₆)Alkoxy, (C₃-C₇)Cycloalkoxy, (C₂-C₆)Alkenyloxy, (C₂-C₆)Alkynyloxy, wobei die acht letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe (C₁-C₄)Alkoxy, (C₁-C₄)Haloalkoxy, (C₂-C₄)Alkenyloxy, (C₂-C₄)Haloalkenyloxy, (C₂-C₄)Alkynyloxy, (C₂-C₄)Haloalkynyloxy, (C₁-C₄)Alkylthio, (C₁-C₄)Haloalkylthio, Halogen, OH, NH₂, Mono- und Di-[(C₁-C₄)alkyl]-amino, CN, NO₂, CONH₂, CHO, [(C₁-C₆)Alkyl]-carbonyl, (C₁-C₄)Alkylsulfonyl, [(C₁-C₄)Alkoxy]-carbonyl, Mono- und Di-[(C₁-C₄)alkyl]-aminocarbonyl, sowie im Falle cyclischer Reste auch (C₁-C₄)Alkyl und (C₁-C₄)Haloalkyl substituiert sind,

R³ CO-R¹¹, CO-OR¹², CO-NR¹³R¹⁴, CO-SR¹⁵, CS-R¹⁶, CS-OR¹⁷, CS-NR¹⁸R¹⁹, CS-SR²⁰, SO₂R²¹, SO₂NR²²R²³,

R¹¹ H, (C₁-C₆)Alkyl, (C₂-C₆)Alkenyl, (C₂-C₆)Alkynyl, wobei die drei letztgenannten Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder durch

- einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₄)Alkoxy, (C₁-C₄)Alkylthio und NR²⁴R²⁵ substituiert sind, oder unsubstituiertes oder substituiertes (C₃-C₆)Cycloalkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder substituiertes Heteroaryl oder Phenyl-(C₁-C₄)alkyl, das am Phenylring unsubstituiert oder substituiert ist,
- R¹² (C₁-C₆)Alkyl, (C₂-C₆)Alkenyl, (C₂-C₆)Alkynyl, wobei die drei letztgenannten Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₄)Alkoxy, (C₁-C₄)Alkylthio und NR²⁶R²⁷ substituiert sind, oder (C₃-C₆)Cycloalkyl, das unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₄)Alkyl und (C₁-C₄)Alkoxy substituiert ist, oder (C₃-C₆)Cycloalkyl-(C₁-C₃)alkyl,
- R¹³ H, (C₁-C₆)Alkyl, (C₂-C₆)Alkenyl, (C₂-C₆)Alkynyl, wobei die drei letztgenannten Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen substituiert sind, oder [(C₁-C₆)Alkoxy]-carbonyl, (C₁-C₄)Alkoxy oder OH,
- R¹⁴ H, (C₁-C₆)Alkyl, (C₂-C₆)Alkenyl, (C₂-C₆)Alkynyl, wobei die drei letztgenannten Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₄)Alkoxy, (C₁-C₄)Alkylthio und NR²⁸R²⁹ substituiert sind,
- oder NR¹³R¹⁴ einen heterocyclischen Rest, der neben dem N-Atom weitere Heteroeinheiten aus der Gruppe O, N, S, SO oder SO₂ im Ringgerüst enthalten kann, und der unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, OH, NH₂, NHCH₃, N(CH₃)₂, CN, CONHCH₃, CO₂CH₃, COCH₃, CON(CH₃)₂, CHO, (C₁-C₃)Alkyl, CONH₂, (C₁-C₃)Alkoxy, (C₁-C₃)Haloalkoxy, (C₁-C₃)Haloalkyl und der Oxofunktion substituiert ist,
- R¹⁵ einen Rest analog R¹²,
- R¹⁶ einen Rest analog R¹¹,
- R¹⁷ einen Rest analog R¹²,
- R¹⁸ einen Rest analog R¹³,
- R¹⁹ einen Rest analog R¹⁴,

oder $\text{NR}^{18}\text{R}^{19}$ einen Rest analog $\text{NR}^{13}\text{R}^{14}$,

R^{20} einen Rest analog R^{12}

R^{21} $(\text{C}_1\text{-C}_6)\text{Alkyl}$, $(\text{C}_2\text{-C}_6)\text{Alkenyl}$, $(\text{C}_2\text{-C}_6)\text{Alkinyl}$, wobei die drei letztgenannten Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{Alkoxy}$, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{Alkylthio}$ und $\text{NR}^{30}\text{R}^{31}$ substituiert sind,

R^{22} einen Rest analog R^{13} ,

R^{23} einen Rest analog R^{14} oder

$\text{NR}^{22}\text{R}^{23}$ einen Rest analog $\text{NR}^{13}\text{R}^{14}$,

R^{24} H, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{Alkyl}$, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{Haloalkyl}$, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{Alkenyl}$, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{Haloalkenyl}$, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{Alkoxy}$, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{Haloalkoxy}$, oder Hydroxy,

R^{25} H, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{Alkyl}$, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{Haloalkyl}$, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{Alkenyl}$ oder $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{Haloalkenyl}$,

R^{26} analog R^{24} ,

R^{27} analog R^{25} ,

R^{28} analog R^{24} ,

R^{29} analog R^{25} ,

R^{30} analog R^{24} und

R^{31} analog R^{25}

bedeuten.

4. Herbizid-Safener-Kombinationen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß

R^1 $(\text{C}_1\text{-C}_6)\text{Alkyl}$, $(\text{C}_2\text{-C}_6)\text{Alkenyl}$, $(\text{C}_2\text{-C}_6)\text{Alkinyl}$, $(\text{C}_3\text{-C}_6)\text{Cycloalkyl}$, wobei jeder der vier letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe F, Cl, Br, I, CN, OCH_3 , OCF_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)$, SO_2CH_3 , CO_2CH_3 , $\text{CO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und Phenyl substituiert ist, oder eine Gruppe der genannten Formeln A-1 bis A-13,

R^2 H, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{Alkyl}$, $(\text{C}_2\text{-C}_4)\text{Alkenyl}$, $(\text{C}_2\text{-C}_4)\text{Alkinyl}$, $(\text{C}_3\text{-C}_6)\text{Cycloalkyl}$ oder $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{Haloalkyl}$,

R^3 CO-R^{11} , CO-OR^{12} , $\text{CO-NR}^{13}\text{R}^{14}$ oder SO_2R^{21} ,

R^4 Halogen, $(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{Alkyl}$ oder $(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{Alkoxy}$,

- n 0 oder 1,
 m 0 oder 1,
 R⁵ H oder CH₃,
 R¹¹ H, (C₁-C₆)Alkyl, (C₂-C₄)Alkenyl, (C₂-C₄)Alkynyl, (C₁-C₄)Haloalkyl,
 (C₁-C₄)Alkoxy-(C₁-C₄)alkyl, Phenyl oder Heteroaryl mit 5 oder 6
 Ringatomen, wobei einer der zwei letztgenannten Reste unsubstituiert
 oder substituiert ist;
 R¹² einen Rest analog zu R¹¹ außer Wasserstoff,
 R¹³, R¹⁴ unabhängig voneinander H oder (C₁-C₄)Alkyl,
 R² (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Haloalkyl oder (C₁-C₄)Alkoxy-(C₁-C₄)alkyl,
 einer der Reste X¹ und X² Halogen, (C₁-C₂)Alkyl, (C₁-C₂)Alkoxy,
 (C₁-C₂)Alkylthio,
 wobei jeder der drei letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen
 oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₂)Alkoxy und
 (C₁-C₂)Alkylthio substituiert ist, oder Mono- oder Di(C₁-C₂-alkyl)amino,
 oder
 der andere der Reste X¹ und X² (C₁-C₂)Alkyl, (C₁-C₂)Haloalkyl, (C₁-C₂)Alkoxy,
 (C₁-C₂)Haloalkoxy oder (C₁-C₂)Alkylthio,
 Z CH oder N bedeutet.

5. Herbizid-Safe-Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Form einer Zubereitung (herbizides Mittel) formuliert ist und 0,1 bis 100 Gew.-% Wirkstoffe (A) und (B) und 1 bis 99,9 Gew.-% übriger Bestandteile enthält.

6. Herbizid-Safe-Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirkstoffe vom Typ A und B im Gewichtsverhältnis von 1 bis 100 enthalten sind.

7. Verfahren zur Behandlung von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Wirkstoffanwendungen mit Wirkstoffen vom Typ A, dadurch gekennzeichnet, daß eine wirksame Menge eines oder mehrerer des Typs B vor, nach oder gleichzeitig mit dem

Herbizid A auf die Pflanzen, Pflanzenteile, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert wird, wobei die Kombination aus Herbizid A und Safener B nach einem der Ansprüche 1 bis 6 definiert ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Kulturpflanzen Getreidepflanzen, Reispflanzen oder Maispflanzen sind.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Herbizide vom Typ A in einer Aufwandmenge von 0,001 bis 10 kg/ha Aktivsubstanz und einem Gewichtsverhältnis Safener:Herbizid von 1:100 bis 100:1 appliziert werden.

10. Verwendung der Verbindungen vom Typ B als Safener zum Schützen von Kulturpflanzen gegen phytotoxische Nebenwirkungen von Herbiziden des Typs A, wobei die Herbizid-Safener-Kombination A + B nach einem der Ansprüche 1 bis 6 definiert ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PL/EP 95/04240

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A01N47/36 //(A01N47/36,25:32)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 492 367 (HOECHST) 1 July 1992 see claims	1-10
A	DE,A,42 30 933 (HOECHST) 17 March 1994 see claims see page 9, line 44 & WO,A,94 06778 cited in the application	1-10
A	DE,A,42 36 902 (HOECHST) 5 May 1994 see claims see page 9, line 31 & WO,A,94 10154 cited in the application	1-10
A,P	DE,A,43 35 297 (HOECHST) 20 April 1995 cited in the application see page 10, line 14; claims	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 February 1996

Date of mailing of the international search report

11.03.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Decorte, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PC1/EP 95/04240

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-492367	01-07-92	AU-B- 8989791 CA-A- 2058284 HU-B- 211899 JP-A- 4308508	25-06-92 22-06-92 29-01-96 30-10-92
DE-A-4230933	17-03-94	AU-B- 4816193 CA-A- 2144769 WO-A- 9406778 EP-A- 0660828	12-04-94 31-03-94 31-03-94 05-07-95
DE-A-4236902	05-05-94	AU-B- 5371794 CA-A- 2148286 CN-A- 1087631 CZ-A- 9501113 WO-A- 9410154 EP-A- 0666852 HU-A- 70868 PL-A- 308644 US-A- 5449812	24-05-94 11-05-94 08-06-94 13-09-95 11-05-94 16-08-95 28-11-95 21-08-95 12-09-95
DE-A-4335297	20-04-95	AU-B- 7855694 WO-A- 9510507	04-05-95 20-04-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PLI/EP 95/04240

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 A01N47/36 //(A01N47/36,25:32)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 492 367 (HOECHST) 1.Juli 1992 siehe Ansprüche ---	1-10
A	DE,A,42 30 933 (HOECHST) 17.März 1994 siehe Ansprüche siehe Seite 9, Zeile 44 & WO,A,94 06778 in der Anmeldung erwähnt ---	1-10
A	DE,A,42 36 902 (HOECHST) 5.Mai 1994 siehe Ansprüche siehe Seite 9, Zeile 31 & WO,A,94 10154 in der Anmeldung erwähnt ---	1-10
A,P	DE,A,43 35 297 (HOECHST) 20.April 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 10, Zeile 14; Ansprüche -----	1-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"Δ" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Februar 1996

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11.03.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Decorte, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PL 1/EP 95/04240

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-492367	01-07-92	AU-B- 8989791	25-06-92
		CA-A- 2058284	22-06-92
		HU-B- 211899	29-01-96
		JP-A- 4308508	30-10-92
-----	-----	-----	-----
DE-A-4230933	17-03-94	AU-B- 4816193	12-04-94
		CA-A- 2144769	31-03-94
		WO-A- 9406778	31-03-94
		EP-A- 0660828	05-07-95
-----	-----	-----	-----
DE-A-4236902	05-05-94	AU-B- 5371794	24-05-94
		CA-A- 2148286	11-05-94
		CN-A- 1087631	08-06-94
		CZ-A- 9501113	13-09-95
		WO-A- 9410154	11-05-94
		EP-A- 0666852	16-08-95
		HU-A- 70868	28-11-95
		PL-A- 308644	21-08-95
		US-A- 5449812	12-09-95
-----	-----	-----	-----
DE-A-4335297	20-04-95	AU-B- 7855694	04-05-95
		WO-A- 9510507	20-04-95
-----	-----	-----	-----

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.